

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-34531

(P2003-34531A)

(43) 公開日 平成15年2月7日(2003.2.7)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 0 1 G 23/04		C 0 1 G 23/04	Z 4 G 0 0 2
C 0 1 B 13/32		C 0 1 B 13/32	4 G 0 4 2
C 0 1 F 17/00		C 0 1 F 17/00	A 4 G 0 4 7
C 0 1 G 17/02		C 0 1 G 17/02	4 G 0 4 8
19/02		19/02	A 4 G 0 7 6

審査請求 未請求 請求項の数29 O L (全 27 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-150030(P2001-150030)

(22) 出願日 平成13年5月18日(2001.5.18)

(31) 優先権主張番号 特願2000-149038(P2000-149038)

(32) 優先日 平成12年5月19日(2000.5.19)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願2001-143930(P2001-143930)

(32) 優先日 平成13年5月14日(2001.5.14)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72) 発明者 足立 基齊

兵庫県神戸市東灘区住吉台38-1

(72) 発明者 吉川 暹

大阪府池田市五月丘2丁目6-29

(72) 発明者 原田 誠

滋賀県大津市大谷町2-14

(74) 代理人 100093230

弁理士 西澤 利夫

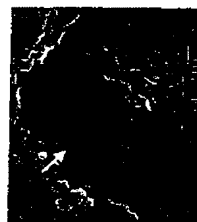
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ナノチューブあるいはナノワイヤー形状を有する金属酸化物とその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ナノチューブあるいはナノワイヤー形状を有し、比表面積が大きな金属酸化物と、それらの製造方法を提供する。また、ナノチューブ形状を有するため高比表面積であって、光触媒活性の高いアナターゼ相の二酸化チタンや、高い色素増感能力と電子伝達能力を有する二酸化チタン等も提供する。さらには、ナノチューブあるいはナノワイヤー形状を有する金属酸化物であって、高活性な触媒あるいは触媒担体、電子材料、光材料等も提供する。

【解決手段】 金属化合物あるいはその有機溶媒溶液と、界面活性剤と、水とを接触させて混合して固化することで、ナノチューブあるいはナノワイヤー形状を有する金属酸化物を製造する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属化合物あるいはその有機溶媒溶液と、界面活性剤と、水とを接触させて混合して固化することを特徴とするナノチューブあるいはナノワイヤー形状を有する金属酸化物の製造方法。

【請求項2】 金属アルコキシドの有機溶媒溶液と、界面活性剤と水、あるいは界面活性剤の水溶液とを混合して固化することを特徴とする請求項1記載のナノチューブあるいはナノワイヤー形状を有する金属酸化物の製造方法。

【請求項3】 金属アルコキシドの有機溶媒溶液に界面活性剤を溶解した有機溶液に、水を混合して固化することを特徴とする請求項1記載のナノチューブあるいはナノワイヤー形状を有する金属酸化物の製造方法。

【請求項4】 金属アルコキシドが、原子量が30以上で価電子数が4の金属のアルコキシド、または価電子数が3の金属のアルコキシドであることを特徴とする請求項1ないし3いずれかに記載のナノチューブあるいはナノワイヤー形状を有する金属酸化物の製造方法。

【請求項5】 金属アルコキシドが、価電子数4のTi, Ce, Hf, Sn, Zr, Geあるいは価電子数3のFeのうちのいずれか1種であることを特徴とする請求項4記載のナノチューブあるいはナノワイヤー形状を有する金属酸化物の製造方法。

【請求項6】 金属アルコキシドが、価電子数4の金属のアルコキシドの異なる2種、または価電子数4の金属のアルコキシドのいずれか1種と価電子数3あるいは2の金属のアルコキシドのいずれか1種との混合物であることを特徴とする請求項1ないし3いずれかに記載のナノチューブあるいはナノワイヤー形状を有する金属酸化物の製造方法。

【請求項7】 請求項6に記載の製造方法において、金属アルコキシドの混合比を変化させることを特徴とするナノチューブあるいはナノワイヤー形状を有する金属酸化物の製造方法。

【請求項8】 請求項6または7に記載の製造方法において、金属アルコキシドが、価電子数4のSi, Ti, Ce, Hf, Sn, Zr, Geのアルコキシドの異なる2種、またはそのいずれか1種と価電子数3のFeあるいは価電子数2のZnのいずれか1種のアルコキシドとの混合物であることを特徴とするナノチューブあるいはナノワイヤー形状を有する金属酸化物の製造方法。

【請求項9】 金属アルコキシドのアルコキシル基が、炭素数1～6のトリまたはテトラアルコキシル基であることを特徴とする請求項1ないし8いずれかに記載のナノチューブあるいはナノワイヤー形状を有する金属酸化物の製造方法。

【請求項10】 有機溶媒は、ジケトン化合物であることを特徴とする請求項1ないし9いずれかに記載のナノチューブあるいはナノワイヤー形状を有する金属酸化物

の製造方法。

【請求項11】 界面活性剤が、陽イオン界面活性剤であることを特徴とする請求項1ないし10いずれかに記載のナノチューブあるいはナノワイヤー形状を有する金属酸化物の製造方法。

【請求項12】 陽イオン界面活性剤が、脂肪族アミン塩である請求項11記載のナノチューブあるいはナノワイヤー形状を有する金属酸化物の製造方法。

【請求項13】 金属アルコキシドと界面活性剤のモル比を0.5:1～8:1とすることを特徴とする請求項1ないし12いずれかに記載のナノチューブあるいはナノワイヤー形状を有する金属酸化物の製造方法。

【請求項14】 283～373Kの温度で、0.1～500時間の条件で固化することを特徴とする請求項1ないし13いずれかに記載のナノチューブあるいはナノワイヤー形状を有する金属酸化物の製造方法。

【請求項15】 請求項4ないし14いずれかに記載の製造方法において、金属アルコキシドがチタニウムアルコキシドであり、チタニウムアルコキシドの有機溶媒溶液と、界面活性剤の水溶液とを混合して固化するとき、界面活性剤の水溶液のpHが2～5であり、濃度が0.5mol/l以下であることを特徴とするナノチューブ形状を有する二酸化チタンの製造方法。

【請求項16】 請求項4ないし14いずれかに記載の製造方法において、金属アルコキシドがチタニウムアルコキシドであり、チタニウムアルコキシドの有機溶媒溶液と、界面活性剤の水溶液とを混合して固化するとき、チタニウムアルコキシドと界面活性剤のモル比を4:1とすることを特徴とするナノチューブ形状を有する二酸化チタンの製造方法。

【請求項17】 請求項4ないし14いずれかに記載の製造方法において、金属アルコキシドがチタニウムアルコキシドであり、チタニウムアルコキシドの有機溶媒溶液に界面活性剤を溶解した有機溶液に、水を混合して固化するとき、モル分率でH₂O/Tiが2以下となるように水を混合することを特徴とするナノワイヤー形状を有する二酸化チタンの製造方法。

【請求項18】 請求項4ないし14いずれかに記載の製造方法において、金属アルコキシドがチタニウムアルコキシドであり、チタニウムアルコキシドの有機溶媒溶液に界面活性剤を溶解した有機溶液に、水を混合して固化するとき、モル分率でH₂O/Tiが4以上となるように水を混合することを特徴とするナノチューブ形状を有する二酸化チタンの製造方法。

【請求項19】 請求項18記載の製造方法において、モル分率でH₂O/Tiを4以上で調整することで、ナノチューブ形状の二酸化チタンの壁厚を制御することを特徴とするナノチューブ形状を有する二酸化チタンの製造方法。

【請求項20】 請求項1ないし19いずれかの製造方

法で製造された固化物に、焼成処理を施すことを特徴とするナノチューブあるいはナノワイヤー形状を有する金属酸化物の製造方法。

【請求項 21】 請求項 20 の製造方法において、固化物がナノチューブ形状を有する二酸化チタンであるとき、473～873 K の温度で、0.5～100 時間焼成することを特徴とするナノチューブ形状を有する金属酸化物の製造方法。

【請求項 22】 請求項 21 の製造方法において、固化物がナノチューブ形状を有する二酸化チタンであるとき、573～623 K の温度で、15～24 時間焼成することを特徴とするナノチューブ形状を有する金属酸化物の製造方法。

【請求項 23】 請求項 21 の製造方法において、固化物がナノチューブ形状を有する二酸化チタンであるとき、750～800 K の温度で、0.5～4 時間焼成することを特徴とするナノチューブ形状を有する金属酸化物の製造方法。

【請求項 24】 請求項 1 ないし 23 いずれかの方法によって製造された、ナノチューブあるいはナノワイヤー形状を有する金属酸化物。

【請求項 25】 請求項 24 記載の金属酸化物であって、光触媒活性が高い二酸化チタンであることを特徴とするナノチューブ形状を有する二酸化チタン。

【請求項 26】 請求項 25 記載のナノチューブ形状を有する二酸化チタンが集合したメソポア構造を有する光触媒活性の高い二酸化チタン。

【請求項 27】 請求項 24 記載の金属酸化物であって、高い色素増感能力と電子伝達能力を有することを特徴とするナノチューブあるいはナノワイヤー形状を有する金属酸化物。

【請求項 28】 請求項 27 記載のナノチューブあるいはナノワイヤー形状を有する金属酸化物を用いたことを特徴とする色素増感太陽電池用電極。

【請求項 29】 請求項 24 記載の金属酸化物であって、触媒あるいは触媒担体として用いることを特徴とするナノチューブあるいはナノワイヤー形状を有する金属酸化物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この出願の発明は、ナノチューブあるいはナノワイヤー形状を有する金属酸化物とその製造方法に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、ナノチューブあるいはナノワイヤー形状を有し、比表面積が大きな金属酸化物と、それらの製造方法に関するものである。また、ナノチューブあるいはナノワイヤー形状を有する金属酸化物であって、高活性な触媒や触媒担体、電子材料、光材料等に関するものである。さらに、この出願の発明は、ナノチューブ形状を有するため高比表面積であって、光触媒活性の高いアナ

ターゼ相の二酸化チタン、さらには高い色素増感能力と電子伝達能力を有する二酸化チタン等に関するものである。

【0002】

【従来の技術とその課題】 二酸化チタンは、優れた紫外線吸収性および吸着性等の特性を有することから、従来より、顔料、塗料、化粧品、紫外線遮断材、触媒、触媒担体および各種のエレクトロニクス材料等に利用されている。さらに、最近では、二酸化チタンそのものが持つ光触媒活性に大きな関心が寄せられている。二酸化チタンの優れた光触媒活性は、有害有機物の分解、大気汚染物質の除去、殺菌・抗菌等を目的として実用化されている。

【0003】 このような二酸化チタンの光触媒活性については、ルチル相よりもアナターゼ相のものが高いことが知られており、さらに二酸化チタンの光触媒特性を向上させる方法として、二酸化チタンの比表面積を増大させることが検討されている。たとえば、二酸化チタンをナノスケールの微粒子あるいは結晶としたり、薄片状、チューブ状あるいは多孔質体とすること等の多くの試みがなされている。

【0004】 たとえば、比表面積の増大を目的として、結晶性の二酸化チタン粉末をアルカリ処理することでナノチューブ形状の二酸化チタン結晶を製造する提案（特願平 9-255578）等がある。しかしながら、これまでに提案されている二酸化チタンの場合には、比表面積と光触媒活性は実用的に満足できるものではないという問題があった。

【0005】 一方で、二酸化チタン以外の金属酸化物におけるナノスケールの材料としては、微細な球状の粒子が一般的に利用されている。しかしながら、たとえば、比表面積の増大を考慮する場合等に用いるナノスケールの金属酸化物としては、球状の粒子よりもワイヤー状、さらにはチューブ状であることが効果的であるといえる。そして、二酸化チタン以外の金属酸化物についてもナノチューブ形状のものが実現されれば、さまざまな応用技術への発展が期待できる。しかしながら、ほとんどの金属酸化物について、ナノスケールのチューブ状あるいはワイヤー状に製造する技術は知られていなかった。

【0006】 そこで、この出願の発明は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであり、比表面積が大きく、光触媒活性の高い二酸化チタンを製造することができる新規な方法と、この方法により得られる二酸化チタンを提供することを課題としている。さらに、この出願の発明は、ナノチューブあるいはナノワイヤー形状を有し、比表面積が大きな金属酸化物と、それらの製造方法をも提供する。

【0007】

【課題を解決するための手段】 そこで、この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、以下の通りの発

明を提供する。

【0008】すなわち、まず第1には、この出願の発明は、金属化合物あるいはその有機溶媒溶液と、界面活性剤と、水とを接触させて混合して固化することを特徴とするナノチューブあるいはナノワイヤー形状を有する金属酸化物の製造方法を提供する。

【0009】また、この出願の発明は、上記のナノチューブあるいはナノワイヤー形状を有する金属酸化物の製造方法において、第2には、金属アルコキシドの有機溶媒溶液と、界面活性剤と水、あるいは界面活性剤の水溶液とを混合して固化することを特徴とする製造方法を、第3には、金属アルコキシドの有機溶媒溶液に界面活性剤を溶解した有機溶液に、水を混合して固化することを特徴とする製造方法を提供する。

【0010】そしてこの出願の発明は、上記いずれかのナノチューブあるいはナノワイヤー形状を有する金属酸化物の製造方法において、第4には、金属アルコキシドが、原子量が30以上で価電子数が4の金属のアルコキシド、または価電子数が3の金属のアルコキシドであることを特徴とする製造方法を、第5には、その金属アルコキシドが、価電子数4のTi, Ce, Hf, Sn, Zr, Geあるいは価電子数3のFeのうちのいずれか1種であることを特徴とする製造方法を、第6には、金属アルコキシドが、価電子数4の金属のアルコキシドの異なる2種、または価電子数4の金属のアルコキシドのいずれか1種と価電子数3あるいは2の金属のアルコキシドのいずれか1種との混合物であることを特徴とする製造方法を、第7には、その金属アルコキシドの混合比を変化させることを特徴とする製造方法を、第8には、その金属アルコキシドが、価電子数4のSi, Ti, Ce, Hf, Sn, Zr, Geのアルコキシドの異なる2種、またはそのいずれか1種と価電子数3のFeあるいは価電子数2のZnのいずれか1種のアルコキシドとの混合物であることを特徴とする製造方法を提供する。さらに、第9には、金属アルコキシドのアルコキシル基が、炭素数1～6のトリまたはテトラアルコキシル基であることを特徴とする製造方法を、第10には、有機溶媒が、ジケトン化合物であることを特徴とする製造方法を、第11には、界面活性剤が、陽イオン界面活性剤であることを特徴とする製造方法を、第12には、その陽イオン界面活性剤が、脂肪族アミン塩である製造方法を、第13には、金属アルコキシドと界面活性剤のモル比を0.5:1～8:1とすることを特徴とする製造方法を、第14には、283～373Kの温度で、0.1～500時間の条件で固化することを特徴とする製造方法を提供する。

【0011】一方で、この出願の発明は、上記第4ないし第14いずれかの発明の製造方法において、第15には、金属アルコキシドがチタニウムアルコキシドであり、チタニウムアルコキシドの有機溶媒溶液と、界面活

性剤の水溶液とを混合して固化するとき、界面活性剤の水溶液のpHが2～5であり、濃度が0.5mol/l以下であることを特徴とするナノチューブ形状を有する二酸化チタンの製造方法を、第16には、金属アルコキシドがチタニウムアルコキシドであり、チタニウムアルコキシドの有機溶媒溶液と、界面活性剤の水溶液とを混合して固化するとき、チタニウムアルコキシドと界面活性剤のモル比を4:1とすることを特徴とするナノチューブ形状を有する二酸化チタンの製造方法を、第17には、金属アルコキシドがチタニウムアルコキシドであり、チタニウムアルコキシドの有機溶媒溶液に界面活性剤を溶解した有機溶液に、水を混合して固化するとき、モル分率で H_2O/Ti が2以下となるように水を混合することを特徴とするナノワイヤー形状を有する二酸化チタンの製造方法を、第18には、金属アルコキシドがチタニウムアルコキシドであり、チタニウムアルコキシドの有機溶媒溶液に界面活性剤を溶解した有機溶液に、水を混合して固化するとき、モル分率で H_2O/Ti が4以上となるように水を混合することを特徴とするナノチューブ形状を有する二酸化チタンの製造方法を、第19には、そのモル分率で H_2O/Ti を4以上で調整することで、ナノチューブ形状の二酸化チタンの壁厚を制御することを特徴とするナノチューブ形状を有する二酸化チタンの製造方法を提供する。

【0012】加えてこの出願の発明は、第20には、上記いずれかの製造方法で製造された固化物に、焼成処理を施すことを特徴とするナノチューブあるいはナノワイヤー形状を有する金属酸化物の製造方法等も提供する。

【0013】また、この出願の発明は、上記第20の発明の製造方法において、第21には、固化物がナノチューブ形状を有する二酸化チタンであるとき、473～873Kの温度で、0.5～100時間焼成することを特徴とする製造方法を、第22には、固化物がナノチューブ形状を有する二酸化チタンであるとき、573～623Kの温度で、15～24時間焼成することを特徴とする製造方法を、第23には、固化物がナノチューブ形状を有する二酸化チタンであるとき、750～800Kの温度で、0.5～4時間焼成することを特徴とするナノチューブ形状を有する金属酸化物の製造方法を提供する。

【0014】他方で、この出願の発明は、第24には、上記いずれかの方法によって製造された、ナノチューブあるいはナノワイヤー形状を有する金属酸化物等も提供する。そして、この出願の発明は、上記の金属酸化物であって、第25には、光触媒活性が高い二酸化チタンであることを特徴とするナノチューブ形状を有する二酸化チタンや、第26には、そのナノチューブ形状を有する二酸化チタンが集合したメソポア構造を有する光触媒活性の高い二酸化チタンや、第27には、高い色素増感能力と電子伝達能力を有することを特徴とするナノチュー

ブあるいはナノワイヤー形状を有する金属酸化物や、第28には、そのナノチューブあるいはナノワイヤー形状を有する金属酸化物を用いたことを特徴とする色素増感太陽電池用電極、第29には、ナノチューブあるいはナノワイヤー形状を有する金属酸化物であって、高い性能の触媒あるいは触媒担体として用いることを特徴とする金属酸化物等を提供する。

【0015】

【発明の実施の形態】この出願の発明は、上記の通りの特徴を持つものであるが、以下にその実施の形態について説明する。

【0016】まず、この出願の発明が提供するナノチューブあるいはナノワイヤー形状を有する金属酸化物の製造方法は、金属化合物あるいはその有機溶媒溶液と、界面活性剤と、水とを接触させて混合して固化することを特徴としている。

【0017】出発物質としての金属化合物は、水との反応で水酸化物に変換される金属ハロゲン化物、各種の金属塩等の溶液を用いることができるが、なかでも、金属アルコキシドが出発物質として推奨される。

【0018】この金属アルコキシドとしては、原子量が30以上で価電子数が4の金属のアルコキシド、または価電子数が3の金属のアルコキシドを単独で用いることができる。この場合、用いた金属の酸化物を、ナノチューブ形状あるいはナノワイヤー形状のものとして製造することができる。また一方で、金属アルコキシドとして2種以上の金属のアルコキシドを用いることなども可能である。この場合、価電子数4の金属のアルコキシドを少なくとも1種用いればよく、たとえば、価電子数4の金属のアルコキシドの異なる2種、または価電子数4の金属のアルコキシドのいずれか1種と価電子数3あるいは2の金属のアルコキシドのいずれか1種とを組み合わせることなどが例示される。2種以上のアルコキシドを混合して用いる場合には、前記のような単独系において製造されるそれぞれの金属酸化物の混合物ではなく、用いた金属の複合酸化物を、ナノチューブ形状あるいはナノワイヤー形状のものとして製造することができる。このような金属元素Mとしては、具体的には、たとえば、価電子数が4のSi、Ti、Ce、Hf、Sn、Zr、Ge、価電子数が3のFeあるいは価電子数が2のZn等を例示することができる。なお、価電子数が4で原子量が28のSiを単独で用いてナノチューブ形状のシリカ(SiO₂)を製造することについては、この出願の発明者らにより既に公知とされているため、この出願の発明においては対象としていない。

【0019】これらの金属アルコキシドは、金属元素をM、アルコキシル基をORとすると、一般式、M(OR)₄、M(OR)₃、M(OR)₂として表される各種のものをを用いることができる。アルコキシル基ORを構成する有機基Rとしては、たとえば、炭素数1～25の

アルキル基等であってよく、中でも炭素数1～6の、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基等の低級アルキル基であることが好ましい。これらは同一のものであっても異なるものであってもよい。この出願の発明においては、有機基Rが同一の、たとえば、炭素数1～6のトリまたはテトラアルコキシル基であることが好ましい例として示される。より具体的には、金属アルコキシドとして、例えば、Ti(OiPr)₄、Ce(OnBu)₄、Hf(OnBu)₄や、Fe(OCH(CH₃)CH₂OCH₃)₃を用いることなどが例示される。アルコキシル基の炭素数は、大きすぎると加水分解の反応性が低くなりすぎるために好ましくない。

【0020】上記の金属アルコキシドを溶解する有機溶媒としては、アルコールや多座配位子化合物等を用いることが例示される。多座配位子化合物としては、たとえば、ビアセチル、ベンジル、アセチルアセトン等のジケトン化合物が好適な例として示される。特に、アセチルアセトンを用いることが好ましい。これらの多座配位子化合物等は、単独で用いてもよいし、イソプロピルアルコール、メトキシプロパノール、ブタノール等のアルコールと混合して用いてもよい。この有機溶媒中に金属アルコキシドを、モル比が、有機溶媒：金属アルコキシドとして、5：1～1：1.5、より好ましくは、1：1ないしはその付近となるように溶解させる。この金属アルコキシド溶液中でアルコキシドは安定化し、後の加水分解反応の速度調整が容易になる。

【0021】界面活性剤は、この出願の発明の金属酸化物において特徴的なナノチューブ形状あるいはナノワイヤー形状の形成に極めて重要な役割を担うものである。この界面活性剤としては、各種のものを選択することができるが、好適には、陽イオン界面活性剤を用いることができる。なかでも、脂肪族アミン塩を用いることが好ましい。たとえば、炭素数8～20の1級アミンとしての脂肪族アミン塩等が例示される。より具体的には、たとえば、ラウリルアミン塩酸塩等である。

【0022】この出願の発明においては、上記の金属アルコキシドの有機溶媒溶液と、界面活性剤と、水とを接触させて混合して固化させるが、その手段としては、次の2通りを考慮することができる。まず1つは、金属アルコキシドの有機溶媒溶液と、界面活性剤の水溶液とを混合する方法である。そしてもう1つは、金属アルコキシドの有機溶媒溶液に界面活性剤を溶解した有機溶液に、水を混合する方法である。

【0023】このようにして調整される混合溶液において、金属アルコキシドおよび界面活性剤は、各々、次のような挙動を示す。金属アルコキシドについては、

(a) 加水分解反応および重縮合反応が進行し、ゾルまたはゲル化して金属酸化物を形成する。このゾルまたはゲルが固化することで固形体を得ることができる。界面

活性剤については、混合溶液中で自由エネルギーが最小となるように (b) 分子集合体を形成する。この分子集合体は、界面活性剤の疎水部が小さい場合に球形となり、疎水部が大きい場合にラメラ構造の平板状となり、そして、疎水部の大きさがこれらの中間である場合に棒状の集合体となる。そして、金属アルコキシドと界面活性剤が接触した場合には、(c) 金属イオンが界面活性剤の親水部に付着して複合体を形成する。この発明の方法においては、以上の3つのどれが優位に作用するかにより、得られる金属酸化物の形状が決定されることになる。

【0024】すなわち、たとえば、まず、界面活性剤1分子と金属アルコキシドの1分子が対応した複合体を形成すると、界面活性剤の疎水部と親水部のバランスが崩れ、界面活性剤は疎水部を中心にした棒状の集合体となる。そして引き続きこの棒状体の表面において金属アルコキシドの縮重合反応が進行することで、チューブ形状の金属酸化物が形成されると考えられる。

【0025】また一方で、加水分解した金属アルコキシド同士の縮重合反応が先行すると、まず粒子状の金属酸化物が形成される。そして界面活性剤は、形成された粒子のある特定の面に選択的に吸着してその面の成長を妨げるため、粒子の吸着のない面あるいは少ない面が成長してナノワイヤー形状の金属酸化物が形成されると考えられる。このようにアルコキシドと界面活性剤の複合体形成と、加水分解したアルコキシドの重合反応のどちらが優勢かによって、アルコキシドが界面活性剤と円筒形の組織を作るかアルコキシド同士で粒子を形成するかが分かれ、得られる金属酸化物の形状がナノチューブあるいはナノワイヤー形状に決定されることになる。これらの金属酸化物の中には粒状の組成物が含まれることもある。

【0026】得られる金属酸化物の形状の制御は、対象とする金属ごとによって異なるため一概には言えないが、たとえば、金属アルコキシドがチタニウムアルコキシドである場合には、チタニウムアルコキシド、界面活性剤および水の混合の手段として、金属アルコキシドの有機溶媒溶液と、界面活性剤の水溶液とを混合する方法を採用することで、ナノチューブ形状の二酸化チタンを得ることができる。この場合、界面活性剤の水溶液はpHが0~12、濃度が2mol/l以下であればよいが、より好適には、pHを2~5、濃度を0.5mol/l以下に調整して安定させた水溶液を用いることが好ましい。pHを調整する場合は、たとえば、塩酸や水酸化ナトリウムなどを用いることができる。

【0027】一方の、チタニウムアルコキシドの有機溶媒溶液に界面活性剤を溶解し、ついで水を混合する方法については、金属アルコキシドの有機溶媒溶液に界面活性剤を溶解した有機溶液に混合する水の量を、モル分率で H_2O/Ti が2以下と微量になるように調整するこ

とでナノワイヤー形状を有する二酸化チタンを得ることができる。また、有機溶液に混合する水の量を、モル分率で H_2O/Ti が4以上となるようにすることでナノチューブ形状の二酸化チタンを得ることができる。さらに H_2O/Ti が4以上8程度以下の範囲では、混合する水の量を増加させるにつれてナノチューブ形状の二酸化チタンの壁厚を増大させることができる。

【0028】以上の金属アルコキシド、界面活性剤、水の混合において、金属アルコキシドと界面活性剤の混合比は、反応の進行および混合溶液の固化時間に影響を与える。この出願の発明においては、金属アルコキシドと界面活性剤のモル比は、金属アルコキシド：界面活性剤として、0.1：1~30：1、より好ましくは0.5：1~8：1の範囲で考慮することができる。たとえば、金属アルコキシドがチタニウムアルコキシドであって、界面活性剤を水溶液として混合する方法を採用する場合を例に具体的に説明すると、モル比が0.5：1~16：1の範囲で好適にチタニアナノチューブを製造することができ、チタニウムアルコキシドの比が多い場合は時間がかかり、チタニウムアルコキシドの比が少ない場合には得られるチタニアナノチューブの量が少なくなる。

これらを考慮すると、チタニウムアルコキシドと界面活性剤のモル比を3：1~5：1とすることが効率がよくて好ましく、4：1もしくはその付近となるように混合することが最適な例として示される。このように、混合比が上記範囲外であったり、また水が多すぎたりすると、加水分解および縮重合反応の進行が速すぎて均質な固形体が得られなかったり、逆に、固化の時間がかかりすぎる等の不都合が生じる場合がある。

【0029】なお、この出願の発明の方法において、製造された金属酸化物の固化体中に存在する界面活性剤は、具体的には、たとえば、イソプロピルアルコール等のアルコール、THF、ジオキサン等で洗浄することで除去することができる。

【0030】また、固化反応により生成された固化体、あるいは前記の通り、アルコール等によって洗浄して界面活性剤を除去した固化体については、自然乾燥ないし風乾されてもよいし、あるいは通常の意味での加熱乾燥が行われてもよい。従って、この発明の方法においては、「固化」には、これらの乾燥が包含されている。

【0031】そして、この出願の発明においては、固化の条件を、283~373Kで、0.1~500時間とするようにしている。混合溶液における金属アルコキシドおよび界面活性剤の反応は、金属の種類や各種の条件によってその進行度合いは様々に変化するため、より好適な固化の条件として、313~373Kで0.5~300時間とすることが例示される。具体的には、たとえば、金属がTi、ZrまたはHfの場合は、333~373K、より好適には353Kで24時間とすることが望ましい。金属がCeの場合は、333~373Kで2

40時間程度、SnあるいはGeの場合には313～353Kで0.5時間程度とすることが望ましい。なお、この発明においては、上記の金属の酸化物を、単独の酸化物としてだけではなく複合酸化物としても、ナノチューブ形状あるいはナノワイヤー形状に製造することができる。この場合の複合酸化物は、それぞれ単独系で得られる金属酸化物の結晶構造とは異なる結晶構造を有している。これは、単独の金属酸化物の結晶構造において、その金属元素が他の金属元素で置換されることで変化して得られる結晶構造であると考えられる。この出願の発明の方法は、このような結晶構造の変化を373K以下、さらには353K以下の低温で実現することも可能とされている。これによって、より効率的に、ナノチューブあるいはナノワイヤー形状を有する金属酸化物を得ることができる。

【0032】この出願の第16ないし第19の発明が提供するナノチューブあるいはナノワイヤー形状を有する金属酸化物の製造方法は、上記いずれかの発明において、固化で得られた固形物に、焼成処理を施すことを特徴としている。すなわち、固化によって得られたナノチューブあるいはナノワイヤー形状の金属酸化物は結晶として得られるが、なかには非晶質相が混在している。そのため、焼成処理を施し、非晶質相を結晶に転移させる。

【0033】たとえば、金属アルコキシドとしてチタニウムアルコキシドを用いた場合には、上記の方法によって得られる固化体としてのナノチューブ形状の二酸化チタンは主にアナターゼ相として得られるが、なかには非晶質相が混在している。そのため、473～873Kで、0.5～100時間の焼成処理を施すことで、ナノチューブ形状の二酸化チタンの非晶質相をアナターゼ相に転移させることが示される。この場合、焼成処理温度が473K程度よりも低くなると、非晶質相からアナターゼ相への転移が起こりにくいため好ましくない。また、焼成処理温度が873K程度よりも高くなると、アナターゼ相からさらにルチル相へ転移してしまうため好ましくない。また、上記範囲内であっても、高温で長時間の焼成処理は好ましくない場合がある。望ましくは、573～623Kで15～24時間、たとえば600Kで24時間、あるいは、750～800Kで0.5～4時間、たとえば773Kで3時間等の焼成処理を施すことが示される。これによって、二酸化チタンの結晶形態を、効率よく非晶質相からアナターゼ相へと転移させることができる。すなわち、より光学活性の優れたナノチューブ形状の二酸化チタンを実現することが可能となる。

【0034】この出願の第24ないし第27の発明が提供する金属酸化物は、上記いずれかの方法によって製造され、ナノチューブあるいはナノワイヤー形状を有している。この金属酸化物は、出発材料の金属アルコキシド

として、原子量が30以上で価電子数が4または価電子数が3のいずれかの金属のアルコキシドを単独で用いた場合には、その金属の単独系の酸化物をナノチューブ形状あるいはナノワイヤー形状のものとして得ることができる。また金属アルコキシドとして、2種以上の金属アルコキシドを用いた場合には、おのおのの単独系において得られる金属酸化物の混合物ではなく、それら金属の複合酸化物を、ナノチューブ形状あるいはナノワイヤー形状のものとして得ることができる。この場合の金属酸化物において特徴的なことは、それぞれの単独系で得られた金属酸化物には見られない結晶構造を有していることである。

【0035】以上のようなこの出願の発明の金属酸化物は、ナノチューブあるいはナノワイヤーという特徴的な形状を有し、表面積が広く、大きさがナノサイズの微小な結晶である。なかでも、この出願の第25の発明が提供するナノチューブ形状を有する二酸化チタンは、そのナノチューブ形状のため比表面積が大きく、また光触媒の活性が高いアナターゼ相からなることを特徴としている。また、この出願の第26の発明が提供する二酸化チタンは、そのナノチューブ体が集合したメソポー構造を有し、光触媒の活性がさらに高いことを特徴としている。すなわち、この出願の発明の方法により製造されるナノチューブ形状を有する二酸化チタンおよびその集合体は、粉末の二酸化チタン結晶に比べて比表面積が非常に大きく、アナターゼ相であるため、高い光触媒活性を示す。これらを利用することによって、有害ガスの分解、大気汚染の除去、殺菌および抗菌などの機能材料として有用な光触媒活性材料が提供される。

【0036】また、この出願の発明が提供するナノチューブ形状を有する二酸化チタンは、高い色素増感能力と電子伝達能力を有することを特徴としており、太陽電池などの電極材料として使用することが可能となる。たとえば、色素増感太陽電池において、導電性薄膜付きガラスの導電性薄膜上にこの出願の発明のナノチューブ形状を有する二酸化チタンを塗布してチタニア層を形成し、そのチタニア層に色素を担持させてチタニア電極を構成することで、太陽光エネルギーを電気エネルギーに変換する際の光電変換効率を向上させることが可能とされる。

【0037】また、金属アルコキシドとして錫のアルコキシドを用いた場合には、金属酸化物として酸化錫(SnO_2)が得られる。酸化錫は、最近になって湿式太陽光発電の電極材料であるチタニア膜に変わる効率的な膜形成材料として注目されてきており、この出願の発明により提供されるナノワイヤー状の酸化錫はその膜構成材料として最適な形状を有するものとして利用が期待できる。

【0038】上記の二酸化チタン、二酸化スズ等は半導体特性を示すことから、たとえば電子伝達特性に優れた

ナノワイヤーを製造し、異種の2本のナノワイヤーの接点をpn接合として機能させることで、トランジスタのように整流特性を有する材料が実現される。

【0039】さらに、金属アルコキシドとしてセシウムアルコキシドを用いた場合には、金属酸化物としてセリア(CeO_2)が得られる。セリアは、 NO_x 等の自動車排ガス処理における高効率触媒、一般的な酸化・還元触媒、さらには次世代エネルギーとして注目されている燃料電池のメタンから水素を取り出す触媒等としての利用が期待される材料である。たとえばこの出願の発明のナノチューブ形状のセリアは、大きな比表面積が得られ、そのような酸化還元触媒等の機能材料として有用である。加えて、銅、イットリウム等の元素をドーピングすることでより優れた酸化還元触媒が実現される。

【0040】以上のように詳しく例示したもの以外にも、この出願の発明により製造されるナノチューブ形状を有する金属酸化物は、たとえば、その毛管凝縮作用を利用することで気相中の微量の成分を吸着除去する機能を備え持つことになり、防臭剤等として応用することができる。また、その内壁を修飾することにより水素吸蔵能力を付与する等といった応用も期待される。

【0041】さらに、ナノスケールの材料を規則正しく配列すると光の波長変換がおこることから、この出願の発明のナノチューブ形状あるいはナノワイヤー形状の金属酸化物を非線形光学材料として利用することもできる。また、この金属酸化物自身の持つ光学特性による色材としての利用など、各種光学材料としての利用も可能である。このように、この出願の発明のナノチューブ形状あるいはナノワイヤー形状の金属酸化物によって、電子伝導性、磁性、光学特性、化学触媒特性等の各種の特性に基づいた種々の応用が期待される。

【0042】以下、添付した図面に沿って実施例を示し、この発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。

【0043】

【実施例】(実施例1) チタニウムアルコキシドとして、テトライソプロピルオルトチタネート(TIPT)を、有機溶媒として、アセチルアセトン(acac)を、界面活性剤として、ラウリルアミン塩酸塩(LAHC)を用い、チタニアナノチューブを作製した。

【0044】acacとTIPTをモル比1:1で混合し、TIPT溶液とした。LAHCは0.1Mに調整し、LAHC水溶液とした。このLAHC水溶液のpHは、4.5とした。

【0045】TIPT溶液とLAHC水溶液を、モル比4:1で混合し、353Kで加水分解および重縮反応を進行させて、固形物とした。TIPT溶液とLAHC水溶液の混合溶液は、以下のように変化した。

【0046】混合溶液は、反応前は黄色の透明な液体であったが、反応開始から2時間後にゲル状となり、3～

4時間後には再びゾル状になった。さらに、約24時間後には、溶液は水分がなくなり、薄く透明な上澄み層を有するゼラチン状の析出物となった。その後72時間までは、そのままの状態を保つことが確認された。

【0047】混合溶液中に得られたチタニアナノチューブの特性を、X線小角散乱(SAXS)によって調べた。図1aに、反応開始から1時間、3時間および25時間後の混合溶液の状態を、SAXSにより測定した結果を示した。図中のアルファベットD、D₁、Lは、それぞれ、チタニアナノチューブの外径、内径、長さを示している。e、dは、共軸二重円筒を想定したときの電子密度分布に関するパラメータであり、 $(\rho_2 - \rho_1) / (\rho_2 - \rho_s)$ で表される。ここで、 ρ_s 、 ρ_1 、 ρ_2 は、それぞれ、溶媒としての水、内部核、親水殻の電子密度を示している。

【0048】TIPTを添加する前のLAHC水溶液を0.1Mに希釈した中には、球状の集合体が観察されていた。しかしながら、TIPTを添加して加水分解および重縮反応を開始させてから1時間後には、混合溶液中に、内径4.4nm、外径6.8nmの円筒状の集合体が形成されているのが確認された。円筒という形状は測定時間中保たれていたが、反応開始後3～25時間では、円筒の長さは保たれたまま、円筒の径が大きくなるのが確認された。そして、反応開始から25時間後の円筒状の生成物の形状は、内径6.9nm、外径9.3nmおよび長さ35nmであった。

【0049】この出願の発明者らが界面活性剤を鋳型としてシリカナノチューブを形成させたときは、反応時間と共にシリカナノチューブ円筒の長さは増大し、直径は一定で変化しなかった。界面活性剤を鋳型としてナノチューブ体を形成させるという同様な手法をとっているにもかかわらず、ナノチューブ体が形成される際の特徴的な点は、チタニアナノチューブとシリカナノチューブとは全く異なることが確認された。

【0050】もう一つの特徴的な点として、チタニアナノチューブ壁の厚さは、円筒径が変化しても常に約1.2nmであった。その後、48時間までは、反応溶液のSAXSパターンには何の変化も見られなかった。そのため、反応開始から48時間および72時間後のSAXS測定の結果からフラクタル分析を行い、その結果を図1bに示した。

【0051】48時間および72時間後の溶液試料について、傾きが-4のフラクタル次元が得られたが、これは平滑な表面を持つ固体が形成されたことを示している。この平滑表面の特性長さは9nmであった。平滑表面の特性長さが9nmよりも長い範囲のフラクタル次元は-2.7で、この値はクラスターと単量体が拡散律速で凝集する際にのみに見られる値であり、ゲルが溶液へと再溶解することに一致している。

【0052】以上のことから、チタニウムアルコキシド

溶液と、界面活性剤の水溶液を混合し、固化させることで、チタニアナノチューブが得られることが確認された。

(実施例 2) 実施例 1 で、反応開始から 4 8 時間後のゼラチン状の析出物を乾燥させたものを試料 A とした。また、623 K、773 K で焼成したものを、それぞれ、試料 B および試料 C とした。

<1> 試料 A～C について、フラクタル分析を行った。その結果を、図 1 b に併せて示した。

【0053】乾燥させた試料 A の分析結果は、反応開始から 4 8 時間後の試料の分析結果と一致した。623 K および 773 K で焼成した試料 B および試料 C の分析結果からは、平滑な固相表面の領域がおよそ 16 nm にまで増大していることがわかった。これは、焼成によって、チタニアナノチューブが凝集体を形成したことを示している。

【0054】乾燥させた試料 A の透過型電子顕微鏡 (TEM) 像を、図 2 a に示した。乾燥させた試料 A には、単体のナノチューブ体が存在していることが確認された。このナノチューブ体の直径は約 12 nm で、長さは約 250 nm であった。

【0055】773 K で焼成した試料 C の TEM 像を 図 2 b に示した。試料 C にもまた、直径 6.5～16 nm で長さが約 50～300 nm の、ランダムな形状のチタニアナノチューブが、単体として、あるいは集合体として存在していることが確認された。単体として存在するチタニアナノチューブは、形状が長いことも確認された。直径の大きいナノチューブ体は、ほとんどが単体のナノチューブが集合してできたものであると考えられる。

【0056】これらの TEM 像からは、1 本のナノチューブ体の中央の軸部分が白く、その両端が黒く表われており、チューブ形状が形成されていることがよく分かる。773 K で焼成した試料 C の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像を 図 2 c に示した。SEM 像からも、チタニアのナノサイズチューブ体が形成されていることが確認された。

<2> 図 3 に、試料 A および試料 C の X 線回折 (XRD) の結果を示した。図中の記号：↓は、アナターゼ相の回折ピークを示している。XRD パターンからは、試料 A および試料 C のチタニアナノチューブの結晶構造が、アナターゼ相であることが確認された。試料 A の回折ピーク幅は広がりがあるが、試料 C のピークは鋭いことがわかった。すなわち、773 K での焼成により、チ

タニアナノチューブ内の非晶質相の部分がアナターゼ相へ転移したことがわかった。

<3> 623 K で焼成した試料 B の BET 法による窒素吸着等温線を、図 4 a に示した。図中の、●は窒素の吸着過程を、○は窒素の脱着過程を示している。吸着等温線のプロセスから、試料 B は、メソポーラスな構造であることが確認された。BET 法から、試料 B の比表面積は $115 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、空孔体積は 0.243 ml/g であることがわかった。

【0057】この試料 B の空孔径分布を、Dollimore & Heal 法によって求め、その結果を 図 4 b に示した。試料 B 中に観察された空孔半径の分布ピークは、2.65～3.60 nm であった。これらの空孔ピーク径は、図 2 b に示した TEM 像から得られたチタニアナノチューブの内径と近い値であることがわかった。

【0058】以上のことから、チタニアナノチューブを焼成することで、結晶構造がアナターゼ相に転移すること、また、メソポーラスな構造のチタニアが形成されることが確認された。

(実施例 3) 実施例 1 で得られたゼラチン状の析出物を、イソプロピルアルコールで洗浄して界面活性剤を取り除き、めのう乳鉢で粉碎した。

【0059】これを表 1 に示した条件で焼成し、光活性触媒性能の評価を行った。ただし、試料 4～6 は、HCl あるいは NaOH を用いて界面活性剤の水溶液の pH を調整した。

【0060】チタニアナノチューブの光活性触媒性能の評価は、粉末状のチタニアナノチューブを、KI 水溶液中にマグネチックスターラーを用いて懸濁させたときの、 I_2^- の生成速度を測定することで評価した。 I_2^- は、波長 365 nm の紫外線を KI 水溶液に照射したときに、 $2 \text{ I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2 \text{ e}^-$ 、 $\text{I}_2 + \text{I}^- \rightarrow \text{I}_3^-$ の反応によって発生する。すなわち、チタニアナノチューブが高い光学活性を示すほど、 I_3^- の生成が促進されることになる。 I_3^- は、波長 353 nm と 288 nm に大きな吸光を持つが、 I_2 および I^- はこれらの光を吸収しないため、353 nm と 288 nm 光の吸光度を測定することで I_3^- の生成速度を測定することができる。

【0061】粉末にしたチタニアナノチューブは、 $0.05 \text{ g TiO}_2/10 \text{ ml KI}$ となるように KI 水溶液中に懸濁させた。 I_3^- の生成速度は、波長 288 nm の吸光度を測定することで得た。

【0062】

【表 1】

no.	pH	焼成条件		評価
		温度(K)	時間(h)	
1	4.5	923	4	×
2	4.5	773	6	△
3	4.5	773	4	○
4	2	773	4	○
5	9	773	4	×
6	12	773	4	×
7	4.5	673	48	△
8	4.5	623	120	○
9	4.5	623	24	◎
10	4.5	573	24	◎
11	4.5	473	24	○
12	4.5	353	0	△

※ 評価欄の記号は、市販の酸化チタン粉末の光触媒性能との比較であり

◎ : 大変優れている
○ : 優れている
△ : 同程度
× : 劣る

【0063】チタニアナノチューブの光活性触媒性能の評価も、あわせて表1に記した。また、試料1、2、7、8および9については、吸光度の測定の結果を、日本触媒学会の標準チタニア粒子(JRC-TIO-4)と共に図5に示した。

【0064】473～773Kでの適切な焼成により、チタニアナノチューブ粉末の光活性触媒性能が高められることが確認された。特に、573Kで24時間焼成した試料10のチタニアナノチューブ粉末の光活性触媒性能が最も優れており、I₂の酸化速度が標準試料のJRC-TIO-4よりも3倍も速くなることが確認された。これは、ナノチューブ形状を有するために比表面積が拡大されたこと、適切な焼成処理によりチタニアナノチューブの結晶相をアナターゼ相に転移することができたためであると考えられる。

【0065】また、界面活性剤の水溶液のpHが酸性の場合は、チタニアナノチューブ粉末の光触媒活性に大きな変化は見られなかったが、pHをアルカリ性にした場合は、チタニアナノチューブ粉末の光触媒活性が著しく低下することが確認された。

【0066】以上のことから、この出願の発明の方法によって、比表面積が大きく、優れた結晶特性の高機能性チタニアナノチューブが製造されることが確認された。

(実施例4) 実施例3の試料10と、従来のチタニア粉末の高光活性触媒性能品(STO1)と、光活性触媒として市販されているチタニア粉末(JRC-1, 3,

4)とを、実施例3と同様にして光触媒活性の評価を行った。その結果を、図6に示した。

【0067】図6より、この出願の発明のナノチューブ形状を有する二酸化チタンは、市販のチタニア粉末はもとより、従来の光触媒活性を有するチタニア粉末よりも高い光触媒活性を有することが確認された。

(実施例5) 表2に示したように、金属アルコキシドとして黒褐色のテトラブトキシセリウム(Ce(OnBu)₄)を用い、これを有機溶媒としてのイソプロピルアルコールとメトキシプロパノール(IPA/MP)の混合溶液に0.5mol/kgとなるように溶解し、さらにアセチルアセトン(acac)をセリウムとのモル比で1:1となるように加え、セリウムアルコキシド溶液を調整した。アセチルアセトンを加えると溶液の黒味が増した。界面活性剤としてはラウリルアミン塩酸塩(LAHC)を用い、これを0.1Mの水溶液に調整した。

【0068】このセリウムアルコキシド溶液と界面活性剤の水溶液を、313Kで、セリウムとLAHCのモル比が8:1となるように混合した。この混合溶液は、混合しても液状のままであったが、その後353Kで反応させると5日後にゲル化し、10日後に353Kで乾燥させて固化体とした。この固化体を773Kで4時間焼成して試料13とした。

【0069】

【表2】

試料	金属アルコキシド	有機溶媒	界面活性剤	金属酸化物	形状	結晶系	備考
13	Ce(OnBu) ₄	IPA/MP+acac	LAHC	CeO ₂	ナノチューブ+粒子	立方晶	実施例 5
14	Hf(OnBu) ₄	BuOH+acac	LAHC	HfO ₂	ナノチューブ	単斜晶	実施例 6
15	Sn(OnBu) ₄	BuOH+acac	LAHC	SnO ₂	ナノワイヤー+粒子	正方晶	実施例 7
16	Zr(OnBu) ₄	BuOH+acac	LAHC	ZrO ₂	ナノワイヤー	立方晶	実施例 8
17	Ge(OiPr) ₄	IPA+acac	LAHC	GeO ₂	ナノワイヤー	六方晶	実施例 9
18	Fe(OMP) ₄	MP+acac	LAHC	Fe ₂ O ₃	ナノワイヤー	菱面体晶	実施例 10

【0070】図7(a)に試料13のTEM観察の結果を、(b)に窒素吸着等温線を、(c)に試料13の焼成前後のXRD結果を示した。また、その結果を簡単に表2に示した。

【0071】TEM観察の結果、試料13はナノチューブと少量の粒子が生成したものであることが確認された。TEM像は、直径12nm、長さ75nm程度のナノチューブが単独で形成している様子を示したものである。XRDの結果から、試料13は立方晶の二酸化セリウム(CeO₂)であることが確認された。また、乾燥したままの焼成前の試料についても結晶化が見られるが、焼成により結晶化が著しく進行することがわかった。この試料13の窒素吸着等温線は、IUPACの4型に分類され、ヒステリシスも見られることから、試料13にメソ孔が存在することを示し、TEM観察の結果を裏付けるものとなった。なお、BET比表面積は50m²/gであり、市販のセリア(CeO₂)粒子の1m²/gという値より格段に大きいものであった。

(実施例6) 金属アルコキシドとして無色透明のテトラブトキシハフニウム(Hf(OnBu)₄)を用い、これを有機溶媒としてのブタノール(BuOH)溶液に0.5mol/kgとなるように溶解し、さらにアセチルアセトン(acac)をハフニウムとのモル比で1:1となるように加えてハフニウムアルコキシド溶液を調整した。この溶液は、アセチルアセトンを加えると黄色になった。この溶液と0.1Mラウリルアミン塩酸塩(LAHC)水溶液を、313Kで、ハフニウムとLAHCのモル比が8:1となるように加えて混合した。混合溶液は白濁した。

【0072】その後、353Kで反応させると、2~3時間後にゲル化し、1日後に取り出して353Kで乾燥して固化体とした。その後、この固化体を773Kで4時間焼成し、試料14とした。

【0073】図8(a)(b)に試料14のTEM観察の結果と電子線回折像を、(c)に試料14の焼成前後のXRD結果を示した。また、その結果を簡単に前記表2に示した。

【0074】TEM観察の結果、試料14には、直径15nm、長さ300nm程度の単独のナノチューブの形成が見られた。XRDの結果から、試料14は単斜晶の二酸化ハフニウム(HfO₂)であることが確認され

た。また、試料14は乾燥時には非晶質状態であるが、焼成により結晶化が著しく進行することがわかった。

(実施例7) 金属アルコキシドとして黄色透明のテトラブチルオルトスタネート(Sn(OnBu)₄)を用い、その0.5mol/kgのブタノール(BuOH)の溶液に、アセチルアセトン(acac)を錫とのモル比で1:1となるように加えてた錫アルコキシド溶液を調整した。この溶液はアセチルアセトンを加えても黄色であった。この溶液と、0.1Mラウリルアミン塩酸塩(LAHC)水溶液を、313Kで、錫とLAHCのモル比が8:1となるように加えて混合すると白色となり、ゲル化した。その後、353Kで4日反応させた後に取り出して353Kで乾燥した。その後、773Kで4時間焼成し、試料15とした。

【0075】図9(a)(b)に試料15のTEM観察の結果と電子線回折像を、(c)に試料15の焼成前後のXRD結果を、(d)に試料15の窒素吸着等温線を示した。また、その結果を簡単に前記表2に示した。

【0076】TEM像から試料15は、少量の粒子と直径15~30nm、長さ300~600nm程度のナノワイヤーが形成したものであることがわかった。電子線回折像およびXRDの結果から、これらの粒子およびナノワイヤーは正方晶の二酸化錫(SnO₂)であることが確認された。また、試料15は、乾燥時にはアモルファス状態であるが、焼成により結晶化が著しく進行することもわかった。また、試料15の吸着等温線はIUPACの2型に分類されて、TEM像のワイヤー形状と合致する結果であった。BET比表面積は、50m²/gであった。

(実施例8) 金属アルコキシドとして無色透明のテトラブチルジルコニウム(Zr(OnBu)₄)を用い、その0.5mol/kgのブタノール(BuOH)の溶液に、アセチルアセトン(acac)をジルコニウムとのモル比で1:1となるように加えてジルコニウムアルコキシド溶液を調整した。この溶液はアセチルアセトンを加えても黄色であった。この溶液と、0.1Mラウリルアミン塩酸塩(LAHC)水溶液を、313Kで、ジルコニウムとLAHCのモル比が8:1となるように加えて混合すると白濁した。この混合溶液を353Kで反応させると2~3時間後にゲル化し、1日後に取り出して353Kで乾燥した後、773Kで4時間焼成し、試

料16とした。

【0077】図10(a)(b)に試料16のTEM観察の結果と電子線回折像を、(c)に試料16の焼成前後のXRD結果を示した。また、その結果を簡単に前記表2に示した。

【0078】TEM像から試料16に、直径25nm、長さ500nm程度のナノワイヤーの形成が確認された。電子線回折像およびXRDの結果から、このナノワイヤーは立方晶の二酸化ジルコニウム(ZrO_2)であることがわかった。また、試料16は、乾燥時には非晶質状態であるが、焼成により結晶化が著しく進行することがわかった。

(実施例9) 金属アルコキシドとして無色透明なテトライソプロピルオルトゲルマネート($Ge(OiPr)_4$)を用い、その0.5mol/kgのイソプロピルアルコール(IPA)溶液にアセチルアセトン(acac)をゲルマニウムとのモル比で1:1となるように加えてゲルマニウムアルコキシド溶液を調整した。この溶液は無色透明なままであった。この溶液と0.1Mラウリルアミン塩酸塩(LAHC)水溶液を、313Kで、ゲルマニウムとLAHCのモル比が8:1となるように加えて混合すると、直ちに白色沈殿が生成した。その後、353Kで3日間反応させた後乾燥させ、773Kで4時間焼成し、試料17とした。

【0079】図11(a)(b)に試料17のTEM像および電子線回折像を、(c)に試料17の焼成前後のXRD結果を、(d)に窒素吸着等温線を示した。試料17のTEM観察の結果、直径20~100nm、長さ500~800nm程度のナノワイヤーの形成が見られた。電子線回折およびXRDの結果から、ナノワイヤーは六方晶の二酸化ゲルマニウム(GeO_2)であることが分かった。また、試料17の結晶化は、焼成前の乾燥の段階で既に起こっていることが分かった。また、試料17の吸着等温線はIUPACの2型に分類される典型的な曲線であって、試料17がナノワイヤー形状であることを示し、TEM観察の結果と合致した。

(実施例10) 金属アルコキシドとして褐色のトリメトキシプロパノールオルトフェリト($Fe(OMe)_3$)を用い、その0.5mol/kgのメトキシプロ

パノール(MP)溶液にアセチルアセトン(acac)を鉄とのモル比で1:1となるように加えた鉄アルコキシド溶液を調整した。この溶液は褐色のままであった。この溶液と0.1Mラウリルアミン塩酸塩(LAHC)水溶液を、313Kで、鉄とLAHCのモル比が8:1となるように加えた。混合溶液は黒色となった。353Kで3日間反応させたところ、反応1日後から黒褐色の沈殿が下部に析出して収縮するのが観察された。このものを乾燥した後、773Kで4時間焼成し、試料18とした。

【0080】試料18のTEM像および電子線回折像を図12(a)(b)に、XRDの結果を(c)に示した。TEM像から直径30~50nm、長さ100~300nmのナノワイヤーの形成が確認された。電子線回折およびXRDの結果から、ナノワイヤーは菱面体晶のヘマタイト(Fe_2O_3)であることが確認された。また、試料18の結晶化は、乾燥の段階で既に起こっていることが分かった。焼成により菱面体晶以外の結晶構造がなくなり、完全な結晶となることが示された。

(実施例11) 出発材料として、価電子数4の金属のアルコキシドであるテトラブトキシハフニウムとテトラブトキシジルコニウムの2種類の金属アルコキシドを用いた。まず、テトラブトキシハフニウムの0.5mol/kgのブタノール($BuOH$)の溶液に、テトラブトキシジルコニウムの0.5mol/kgのブタノール($BuOH$)の溶液をモル比で1:1で加え、アセチルアセトン(acac)を全金属($Hf+Zr$)とのモル比で1:1となるように加えて($Hf+Zr$)のアルコキシド溶液を調整した。この溶液と0.1Mラウリルアミン塩酸塩(LAHC)水溶液を、313Kで、($Hf+Zr$)とLAHCのモル比が4:1となるように加えて混合し、反応させると2~3時間後にゲル化した。このゲル化物を353Kで7日間反応させた後に353Kで乾燥させ固化体とした。この固化体を773Kで4時間焼成し、試料19とした。試料19のTEM像および電子線回折像を図13(a)(b)に、XRDの結果を表3に示した。

【0081】

【表3】

混合系: ZrO_2+HfO_2		ZrO_2		HfO_2		単独系: ZrO_2	
試料 19 実測値		JCPDS(単斜晶)		JCPDS(単斜晶)	試料 14 実測値	JCPDS(立方晶)	試料 16 実測値
d	I/I_0	d	I/I_0	d	I/I_0	d	I/I_0
		5.04	6	5.07	20	2.995	100
		3.69	18	3.68	40	2.635	10
3.715	62	3.63	14	3.61	30	2.574	13
		3.16	100	3.15	100	2.134	2
3.177	100	2.834	65	2.82	100	1.841	23
2.855	96	2.617	20			1.820	13
2.614	63	2.598	12	2.59	60	1.582	8
		2.538	14	2.52	50	1.555	15
2.548	53	2.488	4	2.48	20	1.498	4
		2.328	6	2.32	50	1.287	2
2.323	28	2.285	2				
		2.252	4			1.194	4
		2.213	14			1.182	2
2.222	38			2.196	60	1.173	2
		2.182	6	2.171	30		
		2.015	8	2.006	30	1.055	2
2.011	28	1.989	8	1.981	40		
		1.845	18	1.838	60		
		1.818	12				
1.822	57	1.801	12	1.807	60		
				1.794	20		
		1.780	6	1.768	30		
1.687	38	1.691	14	1.684	50	1.689	30
1.657	47	1.656	14	1.653	60	1.652	50
		1.640	8	1.634	40		
1.601	33	1.608	8	1.600	40	1.604	29
		1.591	4				
		1.581	4	1.580	30	1.577	34
1.539	41	1.541	10	1.533	50	1.534	38
1.499	38	1.508	6	1.501	40	1.501	39
		1.495	10	1.486	40	1.477	30
		1.476	6	1.467	50		
		1.447	4	1.439	30		
1.420	34	1.420	6	1.410	50	1.414	31
		1.358	2	1.352	20	1.349	17
		1.348	2				
1.321	27	1.321	2	1.318	40	1.319	24
		1.309	2	1.299	10		
		1.298	2	1.295	30		
		1.269	2				
1.264	23	1.261	2	1.263	10		
				1.256	20	1.254	21
				1.237	10		
1.153	24					1.158	22
1.108	27					1.099	23
1.030	26					1.028	24
1.008	25					1.013	26
0.93	24					0.996	20

【0082】この試料19は単斜晶の結晶のナノチューブであることが確認された。実施例8で得られたジルコニア（試料16）は単独の系ではナノワイヤー形状で立方晶であり、実施例6で得られた二酸化ハフニウム（ HfO_2 ）（試料14）は単独の系ではナノチューブ形状で単斜晶であったが、この試料19のようにZrはHfとの混合系とすることでその酸化物は形状および結晶系が変化することがわかった。

【0083】また試料19、16、14の面間隔dの実測値は、参照として二酸化ハフニウムの単斜晶およびジルコニアの単斜晶のJCPDSカードのd値と比較した。二酸化ハフニウムのJCPDS参照データは、単独系である試料14とよく一致しているが、複合系である試料19とはずれが大きい。試料19では、試料14で見られるd=1.577および1.349のピークが欠落していた。また、試料19のd値はジルコニア単斜晶のJCPDS参照データと比較的良く一致するが、参照

データのd=2.598及び1.801のピークが欠落していた。

【0084】以上の結果から、試料19は、 HfO_2 と ZrO_2 がそれぞれ独立に単斜晶と立方晶を形成したものではなく、両者が複合して単斜晶に変化し、 HfO_2 の単斜晶の金属原子の一部がZrによって置換された構造であることが示された。

（実施例12）出発材料として、価電子数4の金属のアルコキシドであるテトラブチルオルトスタネートとテトライソプロピルオルトチタネートの2種類の金属アルコキシドを用いた。まず、テトラブチルオルトスタネートの0.5mol/kgのブタノール（BuOH）の溶液に、テトライソプロピルオルトチタネートをモル比で1:1で加え、その溶液に全金属（Sn+Ti）とa c a cのモル比が1:1になるようにa c a cを加えて（Sn+Ti）のアルコキシド溶液を調整した。この溶液と0.1Mラウリルアミン塩酸塩（LAHC）水溶液

を、313Kで、(Sn+Ti)とLAHCのモル比が4:1となるように加えて混合した。混合溶液は2時間でゲル化し、そのゲル化物を353Kで7日反応させた後に353Kで乾燥して固化体とした。この固化体を773Kで4時間焼成して試料20とした。試料20のT

EM像および電子線回折像を図14(a)(b)に、XRDの結果を表4に示した。

【0085】

【表4】

混合系: SnO ₂ +TiO ₂		TiO ₂		SnO ₂		単独系: TiO ₂	
試料20実測値		JCPDS (ルチル)		JCPDS (正方晶)		JCPDS (リナード)	
d	I/I ₀	d	I/I ₀	d	I/I ₀	d	I/I ₀
3.373	100	3.247	100	3.351	100	3.52	100
3.261	45			2.644	80	2.431	10
2.658	76	2.487	50	2.658	97	2.378	20
				2.369	25	2.332	10
2.374	28	2.297	8	2.309	6	1.892	35
		2.188	25	2.120	2	1.700	20
		2.054	10	2.118	11	1.667	20
1.770	74			1.765	65	1.493	4
1.679	28	1.687	60	1.675	18	1.481	14
		1.624	20	1.593	8	1.364	6
1.599	12			1.498	14	1.338	6
1.502	21	1.479	10	1.439	18	1.280	2
		1.453	10	1.439	27	1.265	10
1.442	23					1.251	4
		1.424	2	1.415	16	1.189	2
1.418	27	1.360	20	1.417	31	1.173	2
		1.347	12			1.166	6
1.323	11			1.322	8	1.161	4
		1.304	2	1.215	12	1.060	2
1.215	15	1.244	4	1.217	21	1.052	4
		1.201	2	1.188	10	1.044	4
		1.170	6	1.155	8	1.018	2
1.155	12			1.117	4	1.007	2
		1.148	4	1.092	8	0.997	2
1.093	15	1.114	2	1.081	8	0.956	4
1.082	17	1.094	8	1.059	4	0.946	4
1.059	14	1.083	4	1.036	4	0.925	2
		1.043	6			0.919	2
1.038	10	1.036	6	0.9505	8	0.914	2
		1.027	4	0.9291	4	0.897	4
		0.9703	2	0.9143	4	0.889	2
0.950	14			0.9081	8	0.882	2
		0.9072	4	0.8819	8	0.879	2
0.908	15	0.8892	8	0.8814	6	0.846	2
0.882	14					0.831	2
		0.8774	8	0.8480	6	0.827	4
		0.8437	6	0.8375	2	0.810	2
		0.8292	8	0.8261	4	0.797	4
		0.8196	12	0.8125	2	0.793	2
		0.8120	2	0.8026	6		
		0.7877	2				

【0086】この試料20は正方晶のナノチューブであることが確認された。試料20と、実施例7の単独系で得られたSnO₂(試料15)、実施例1のチタニアナノチューブの面間隔dを、SnO₂とTiO₂のJCPDSカードのd値と比較した。SnO₂JCPDSカードの面間隔dは、単独系の試料15および混合系の試料20共に良く一致した。しかし、試料20は、試料15で見られるd=2.310, 2.118および1.117のピークが欠落しており、SnO₂の正方晶である試料15にはみられないd=3.261のピークが観測された。この試料20のd=3.261のピークは、ルチル型のチタニアのJCPDSデータの第一ピークであるd

=3.247に近いが、試料20にはルチル型のチタニアの他のピークであるd=2.487, 2.188, 1.624および1.360が欠落している。以上の結果から、試料20は、SnO₂とTiO₂がそれぞれ独立に正方晶とアナターゼを形成したものではなく、両者が複合して正方晶に変化し、SnO₂の正方晶の金属原子の一部がTiによって置換された構造の金属酸化物であることが示された。

(実施例13) 出発材料として、価電子数4の金属のアルコキシドであるテトラブチルオルトスタネートと、価電子数2の金属のアルコキシドであるジメトキシプロピルジシロキソンの2種類の金属アルコキシドを用いた。ま

ず、テトラブチルオルトスタネートの 0.5 mol/kg のブタノール (BuOH) の溶液に、Sn と a c a c のモル比が 1 : 1 になるように a c a c を加え、さらにジメトキシプロピルジシケイトを Sn : Zn のモル比が 1 : 1 となるように加えて (Sn + Zn) のアルコキシド溶液を調整した。Zn は a c a c で修飾しなかった。この溶液と 0.1 M ラウリルアミン塩酸塩 (LAHC) 水溶液を、313 K で、(Sn + Zn) と LAHC のモ

ル比が 4 : 1 となるように加えて混合すると白色となり、ゲル化した。このゲル化物を 353 K で 7 日反応させた後に取り出して 353 K で乾燥し固化体とした。この固化体を 773 K で 4 時間焼成し、試料 21 とした。この試料 21 の TEM 像および電子線回折像を図 15 (a) (b) に、XRD の結果を表 5 に示した。

【0087】

【表 5】

混合系 : ZnO+SnO ₂		ZnO		単独系 : SnO ₂	
試料 21 実測値		JCPDS		JCPDS (正方晶)	試料 15 実測値
d	I/I ₀	d	I/I ₀	d	I/I ₀
3.386	82	3.39	10	3.351	100
		3.11	30	3.377	99
2.84	50	2.89	20		
2.668	100	2.66	100	2.644	80
2.624	86			2.658	97
2.496	73	2.46	50	2.369	25
2.388	29	2.30	20	2.383	33
		2.15	30	2.310	17
				2.120	2
		2.03	10		
1.924	24	1.91	50	1.765	65
1.774	85			1.768	100
1.683	24	1.68	50	1.683	29
1.631	31				
1.599	18	1.57	90	1.593	8
				1.593	16
1.504	22	1.48	60	1.498	14
1.482	45			1.496	25
1.444	31				
1.420	28	1.35	60	1.439	18
1.383	24			1.415	16
1.363	15				
1.325	16			1.322	8
1.220	18			1.324	14
		1.17	10	1.215	12
		1.14	10	1.217	21
1.157	14			1.184	4
		1.09	10	1.188	10
1.092	24			1.155	8
				1.154	17
1.044	12			1.117	4
1.036	10	1.02	20	1.117	9
1.018	10			1.092	8
0.978	11			1.081	8
0.950	19			1.081	20
				1.059	4
				1.036	4
				0.9505	8
				0.9300	16
				0.9291	4
				0.9300	9
				0.9143	4
				0.9081	8
0.908	23	0.91	20	0.9080	18
0.883	20			0.8819	8
				0.8820	18
				0.8814	6
				0.8480	6
				0.8480	13
				0.8375	2
				0.8261	4
				0.8125	2
				0.8026	6

【0088】この試料 21 はナノチューブであることが確認された。この試料 21 には、SnO₂ の正方晶系及び ZnO の JCPDS 参照データに見られる面間隔と対応するピークが多くみられるが、参照データには見られない d = 1.631 および 1.383 の二つのピークが観測された。また、ZnO の参照データの d = 1.57 のピークは試料 21 のデータから欠落している。以上の結果から、試料 21 は SnO₂ と ZnO がそれぞれ独立に結晶を形成したものではなく、両者が複合して別の結

晶構造をとったものであることがわかる。

(実施例 14) 実施例 1 で得られたゼラチン状の析出物を、イソプロピルアルコールで洗浄して遠心分離により界面活性剤を取り除き、適切な粘度を有するペースト状物質を得た。このペースト状物質を、透明導電性膜としてのフッ素ドーブを施した酸化錫の両サイドに厚さ約 100 μm のテープを貼ってなる基板の上に滴下し、ガラス棒で延ばしながら塗布した。次いでこの基板を乾燥し、テープを取り外した後、300 ~ 450 °C で 30 分

～2時間程度焼成してチタニア膜付き基板を得た。

【0089】このチタニア膜付き基板を50℃に保ちながら、増感色素である 3×10^{-4} Mのルテニウム色素($\text{RuL}_2(\text{NCS})_2$, $\text{L}=4, 4'$ -ジカルボキシ-2, 2'-ビピリジン)の脱水エタノール溶液に一晩漬け、チタニア層に増感色素を吸着させた。この増感色素を担持したチタニア膜付き基板を電極とし、白金蒸着膜を対極として張り合わせ、その間隙を電解質溶液(0.03Mの I_2 , 0.3Mの LiI のアセトニトリル溶液)で満たして色素増感太陽電池を作製した。この色素増感太陽電池にAM1.5の擬似太陽光($100\text{mW}/\text{cm}^2$)を照射し、両電極間の電流-電圧特性を測定した。その結果、開放電圧は種々の実験条件の変化によらずほぼ0.6Vで一定であったので、エネルギー変換効率は主に短絡電流密度の大小で決定されることがわかった。

【0090】この色素増感太陽電池と、公知であるグレッツェルらの方法により作製した色素増感太陽電池P-25について、膜厚に対する短絡電流密度の変化を図16に示した。図16より、膜厚が5 μm 以下の領域で

は、この出願の発明により作製した色素増感太陽電池の方が、公知の色素増感太陽電池P-25に比べて2倍近い電流密度を持つことが示された。

(実施例15) 実施例5で得られた CeO_2 、実施例7で得られた SnO_2 、および実施例9で得られた GeO_2 を触媒として用い、プロパン(C_3H_8)の酸化反応に対する触媒活性の評価を行った。触媒活性の評価方法は、実施例で得られた CeO_2 、 SnO_2 、および GeO_2 と、市販の CeO_2 、 SnO_2 、および GeO_2 の各々50mgを石英砂450mgで希釈し、400℃において50ml/min.の空気を30分間流して前処理を行い、その後 C_3H_8 、 N_2 、 O_2 の混合ガスを C_3H_8 : N_2 : $\text{O}_2=10:32:8$ の割合で計50ml/min.流して C_3H_8 の分解生成物量を分析することで調べた。生成物分析はメタナイザーを備えたFID型のガスクロマトグラフで行った。その結果を図17、図18、表6に示した。

【0091】

【表6】

分解生成物			CO	CO_2	CH_4	C_2H_6	C_2H_4	HCHO	C_2H_2	C_2H_4
市販の試料	SnO_2	Converted to FID	6876232	17174	44095	1273	0	288	0	6812402
		Yield%	0.91	0.25	0.64	0.02	0.00	0.00	0.00	99.09
		Selectivity%	100.00	27.33	70.18	2.03	0.00	0.46	0.00	
	GeO_2	Converted to FID	6986604	3163	1687	16	0	0	0	6981738
		Yield%	0.07	0.05	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	99.93
		Selectivity%	100.00	65.00	34.67	0.33	0.00	0.00	0.00	
	CeO_2	Converted to FID	6915074	6727	25935	131	0	0	0	6882281
		Yield%	0.47	0.10	0.36	0.00	0.00	0.00	0.00	99.53
		Selectivity%	100.00	20.51	79.09	0.40	0.00	0.00	0.00	
実施例で得られた試料	SnO_2	Converted to FID	7083579	34774	118238	0	826	0	0	6929741
		Yield%	2.17	0.49	1.67	0.00	0.01	0.00	0.00	97.83
		Selectivity%	100.00	22.60	76.86	0.00	0.54	0.00	0.00	
	GeO_2	Converted to FID	7266263	4787	949	57	0	0	0	7260470
		Yield%	0.08	0.07	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	99.92
		Selectivity%	100.00	82.63	16.38	0.98	0.00	0.00	0.00	
	CeO_2	Converted to FID	7027958	14488	33541	178	254	0	15851	6963646
		Yield%	0.92	0.21	0.48	0.00	0.00	0.00	0.23	99.08
		Selectivity%	100.00	22.53	52.15	0.28	0.39	0.00	24.65	

【0092】実施例で得られた SnO_2 、 GeO_2 、 CeO_2 (図18)はいずれも市販のもの(図17)と比較して高収率が得られることが確認された。特に SnO_2 は2倍以上、 GeO_2 も約2倍の収率を示した。さらに、 CeO_2 については、市販の試料が CO (0.10%)、 CO_2 (0.37%)の収率であるのに対し、実施例で得られた試料は C_3H_8 (0.23%)、 CO (0.21%)、 CO_2 (0.48%)であり、分解生成物の組成も好ましいことが確認された。

【0093】もちろん、この発明は以上の例に限定されるものではなく、細部については様々な態様が可能であることは言うまでもない。

【0094】

【発明の効果】以上詳しく説明した通り、この発明によって、ナノチューブ形状を有し、比表面積が大きく、光触媒活性の高いアナターゼ相の二酸化チタンとその製造方法が提供される。さらに、この出願の発明は、ナノチューブあるいはナノワイヤー形状を有し、比表面積が大きな金属酸化物と、それらの製造方法を提供する。

【図面の簡単な説明】

【図1】T IPT、LAHC、a c a c混合溶液の反応の状態を、(a) SAXSにより測定した結果と、(b) SAXS結果をフラクタル分析した結果とを例示した図である。

【図2】チタニアナノチューブ試料の、(a) (b) TEM像、および(c) SEM像を例示した図である。

【図3】チタニアナノチューブ試料のX線回折の結果を例示した図である。

【図4】チタニアナノチューブ試料の、(a) BET法による窒素吸着等温線と、(b) 孔径分布を例示した図である。

【図5】チタニアナノチューブ試料粉末の光活性触媒性能の評価結果を例示した図である。

【図6】チタニアナノチューブ試料粉末と、標準チタニア粉末の光活性触媒性能の評価結果を例示した図である。

【図7】実施例において作製したセリアナノチューブの(a) TEM像と、(b) BET法による窒素吸着等温線、(c) XRDの結果を例示した図である。

【図8】実施例において作製した二酸化ハフニウムナノチューブの(a) TEM像、(b) 電子線回折像、(c) XRDの結果を例示した図である。

【図9】実施例において作製した二酸化錫ナノワイヤーの(a) TEM像、(b) 電子線回折像、(c) XRD、(d) BET法による窒素吸着等温線を例示した図である。

【図10】実施例において作製した二酸化ジルコニウムナノワイヤーの(a) TEM像、(b) 電子線回折像、(c) XRDの結果を例示した図である。

【図11】実施例において作製した二酸化ゲルマニウムナノワイヤーの(a) TEM像、(b) 電子線回折像、

(c) XRD、(d) BET法による窒素吸着等温線を例示した図である。

【図12】実施例において作製した酸化鉄ナノワイヤーの(a) TEM像、(b) 電子線回折像、(c) XRDの結果を例示した図である。

【図13】実施例において作製したHfとZrのナノチューブ形状の酸化物の(a) TEM像、(b) 電子線回折像を例示した図である。

【図14】実施例において作製したTiとSnのナノチューブ形状の酸化物の(a) TEM像、(b) 電子線回折像を例示した図である。

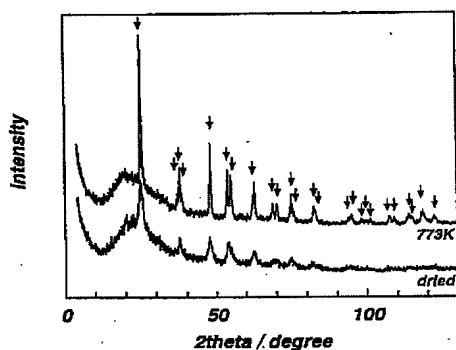
【図15】実施例において作製したSnとZnのナノワイヤー形状の酸化物の(a) TEM像、(b) 電子線回折像を例示した図である。

【図16】実施例において作製した(a) この出願の発明の二酸化チタンを用いた色素増感太陽電池と、(b) 公知の色素増感太陽電池P-25の、二酸化チタン層の膜厚と短絡電流密度の関係を例示した図である。

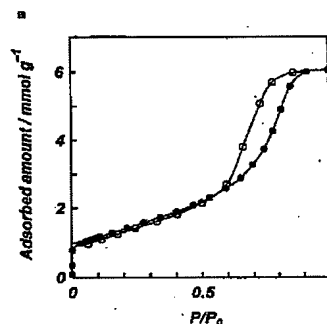
【図17】市販の CeO_2 、 GeO_2 、 SnO_2 の、プロパン(C_3H_8)の酸化反応に対する触媒活性の評価結果を例示した図である。

【図18】実施例で得られた CeO_2 、 GeO_2 、 SnO_2 の、プロパン(C_3H_8)の酸化反応に対する触媒活性の評価結果を例示した図である。

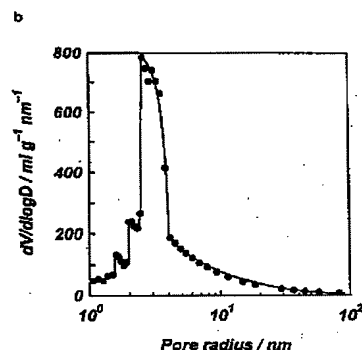
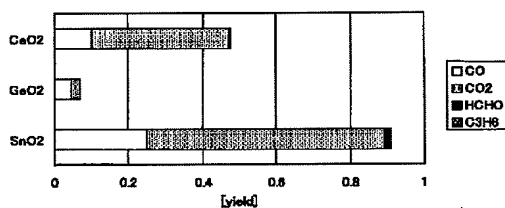
【図3】



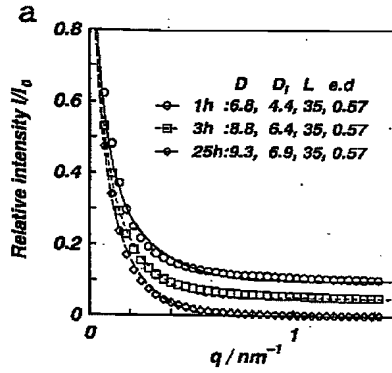
【図4】



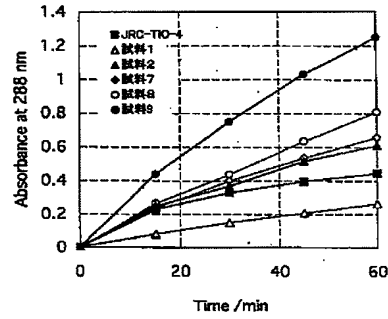
【図17】



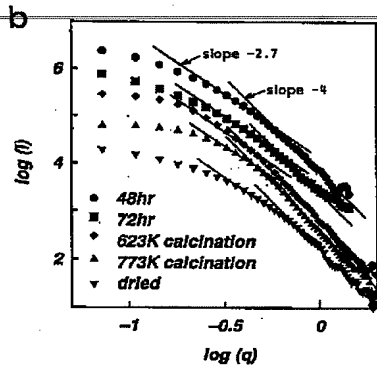
【図1】



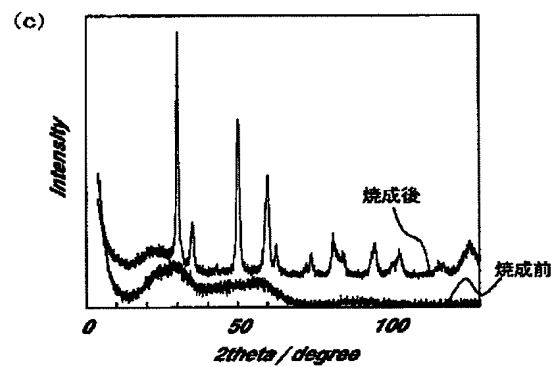
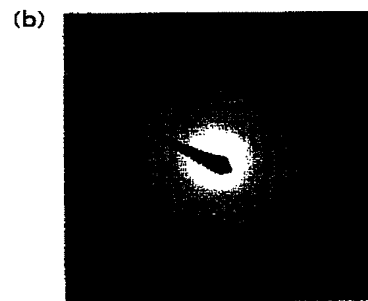
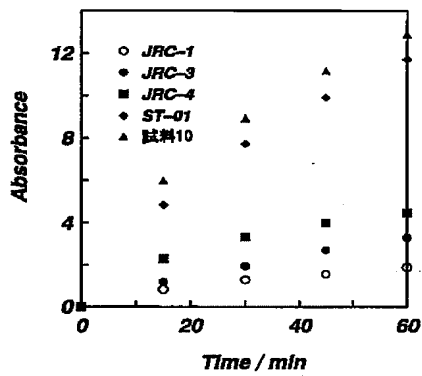
【図5】



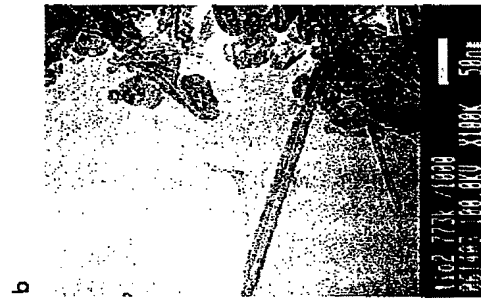
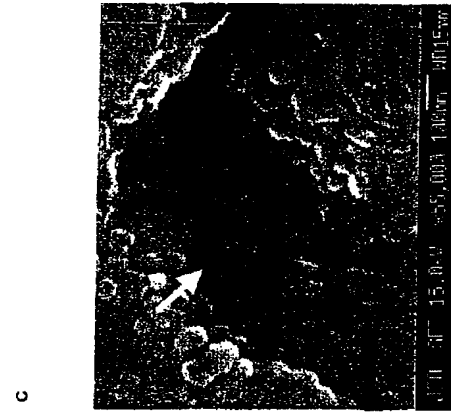
【図10】



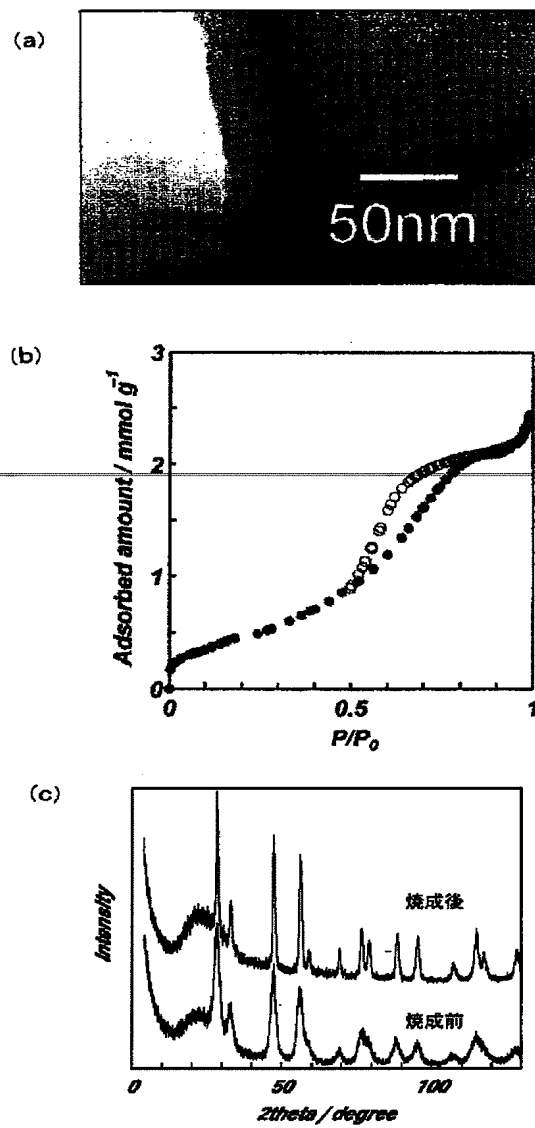
【図6】



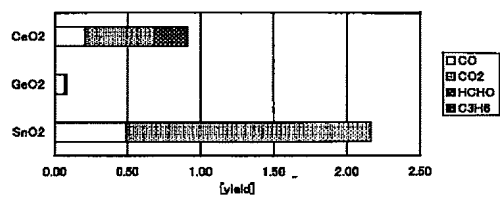
【図2】



【図7】

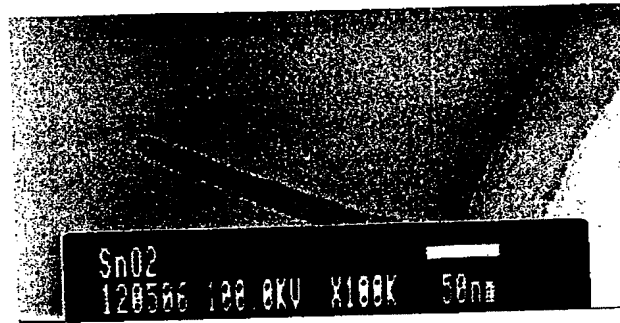


【図18】

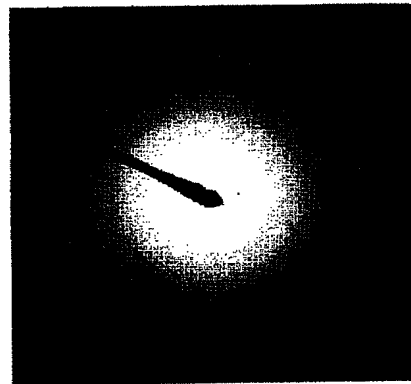


【図8】

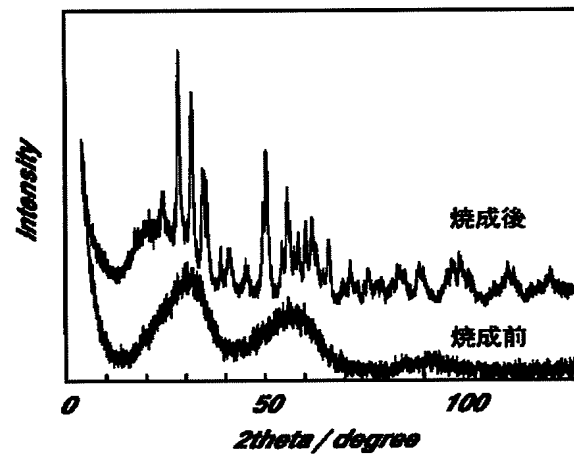
(a)



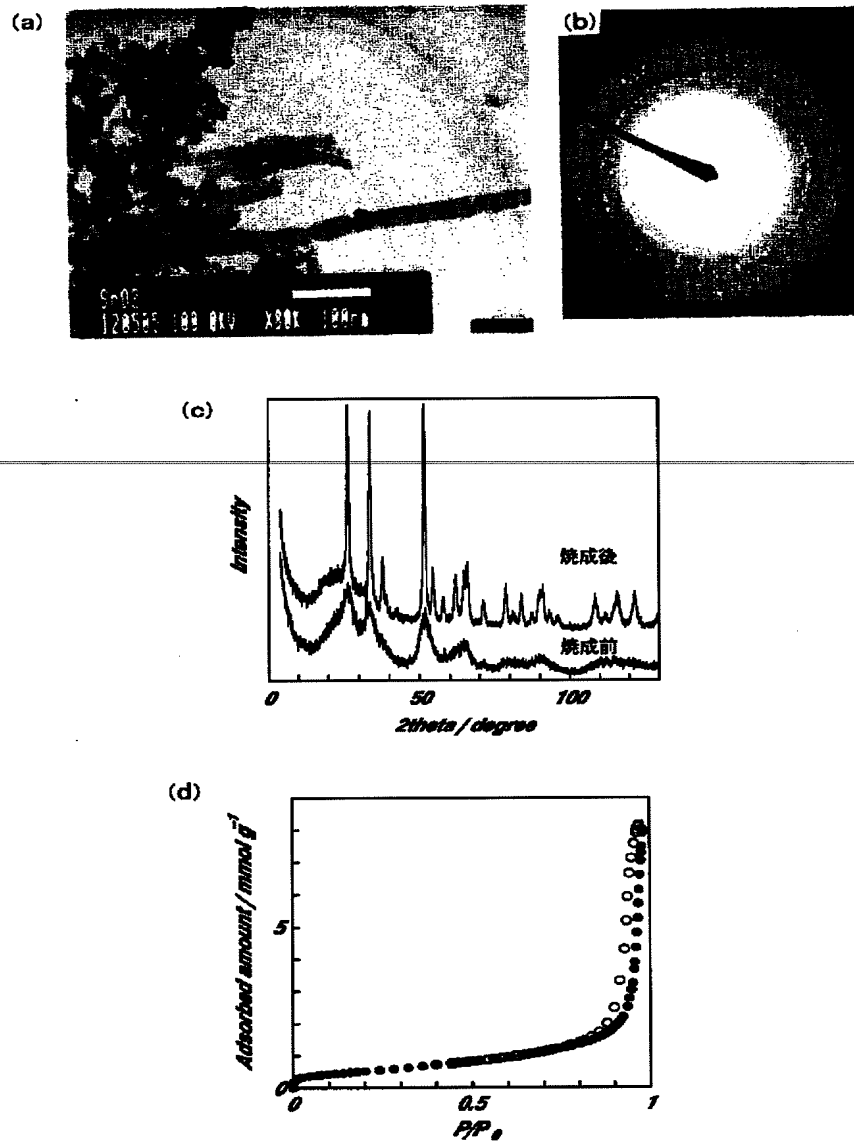
(b)



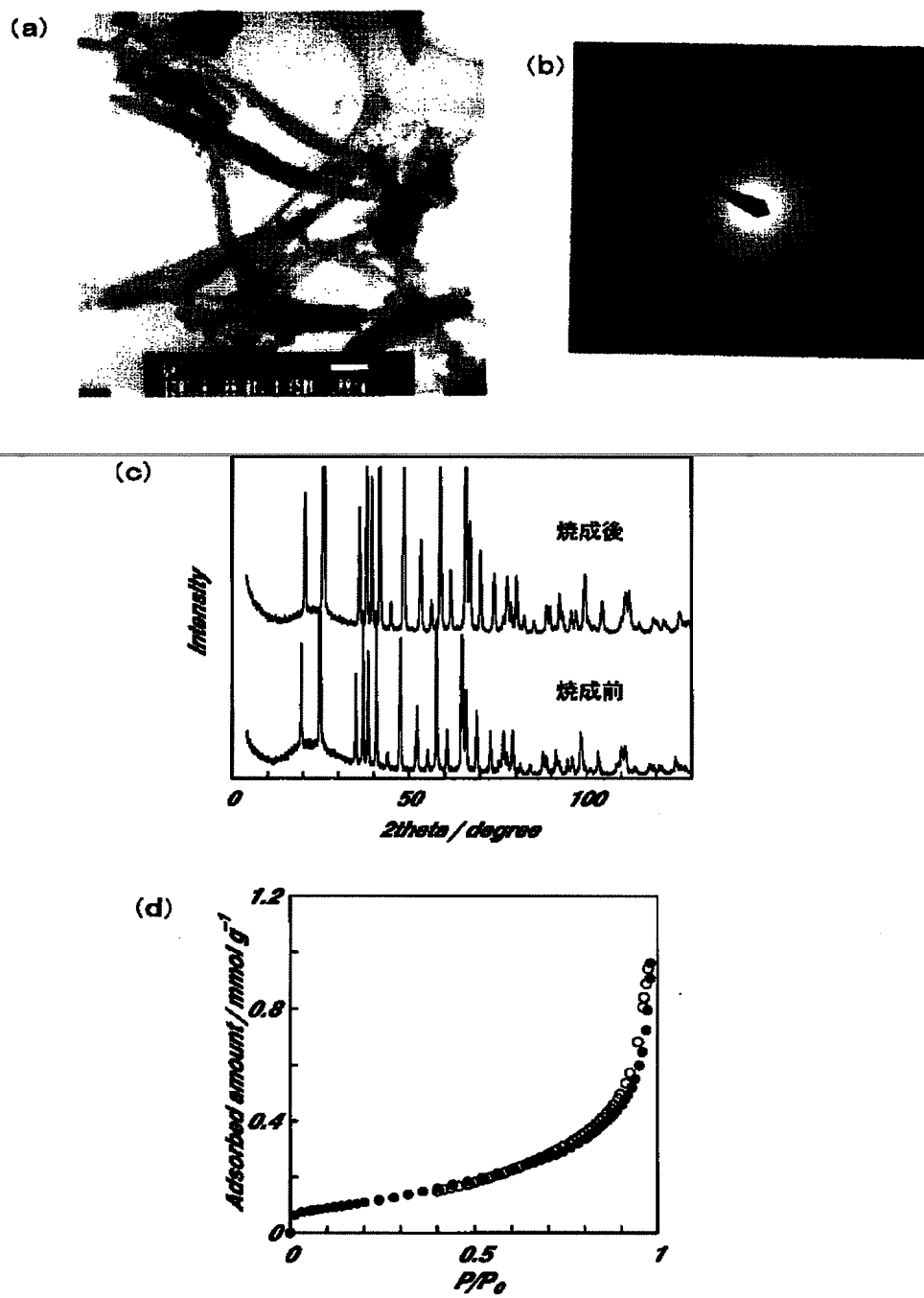
(c)



【図9】



【図 11】



【図12】

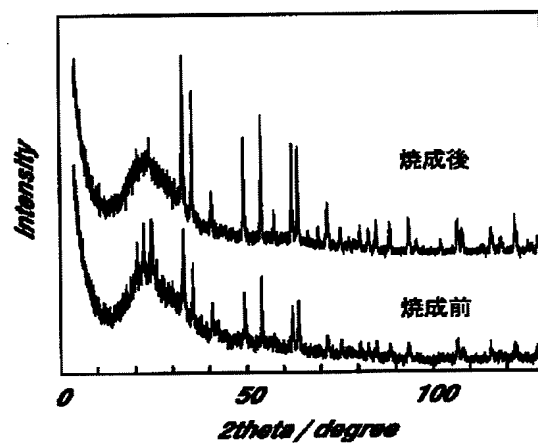
(a)



(b)

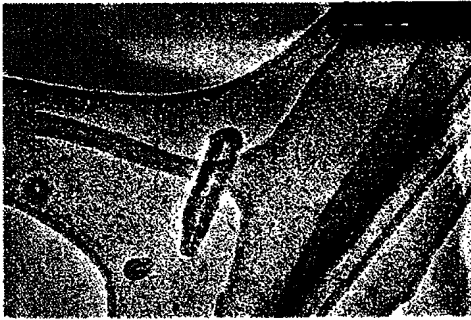


(c)



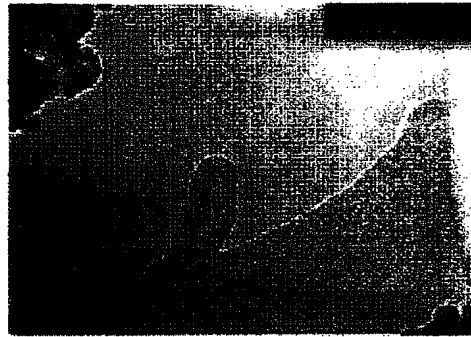
【図 13】

(a)

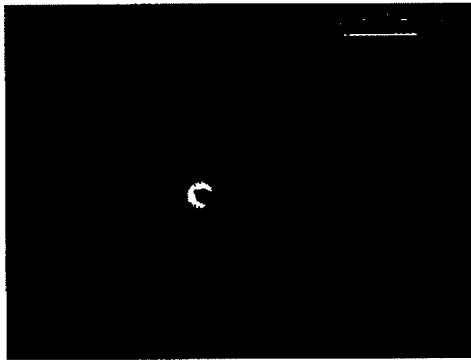


【図 14】

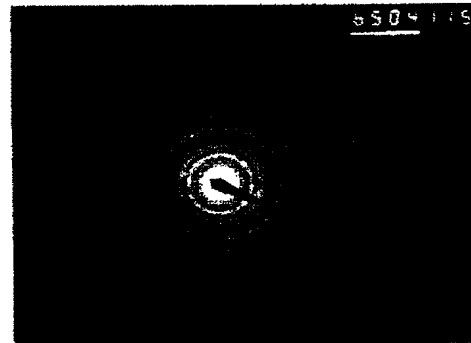
(a)



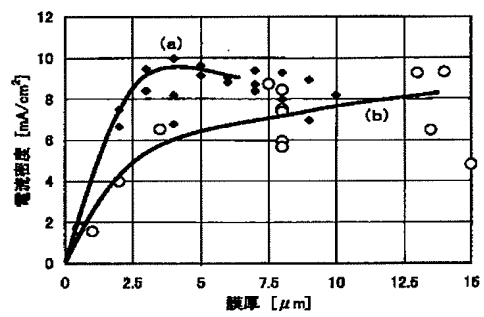
(b)



(b)

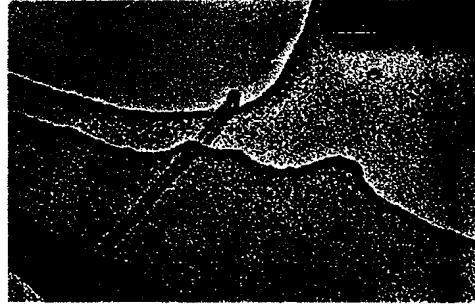


【図 16】

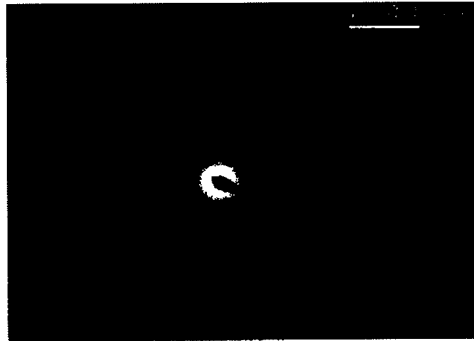


【図15】

(a)



(b)



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)	
C 0 1 G	25/02	C 0 1 G	25/02	5 F 0 5 1
	27/02		27/02	5 H 0 3 2
	49/06		49/06	A
H 0 1 L	31/04	H 0 1 M	14/00	P
// H 0 1 M	14/00	H 0 1 L	31/04	Z

(72) 発明者 村田 雄輔

京都府京都市伏見区深草大島屋敷町30-1

-31 米市館413

F ターム(参考) 4G002 AA03 AB02
4G042 DB11 DD01 DE09
4G047 CA02 CB06 CD05
4G048 AA02 AB02 AC01 AC05 AD01
AE08
4G076 AA02 AB13 BA14 BC02 CA07
5F051 AA14 FA01 FA03 FA06
5H032 AA06 BB00 BB02 EE02 EE16
HH00 HH01

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-034531

(43)Date of publication of application : 07.02.2003

(51)Int.Cl.

C01G 23/04
C01B 13/32
C01F 17/00
C01G 17/02
C01G 19/02
C01G 25/02
C01G 27/02
C01G 49/06
H01L 31/04
// H01M 14/00

(21)Application number : 2001-150030

(71)Applicant : JAPAN SCIENCE & TECHNOLOGY
CORP

(22)Date of filing : 18.05.2001

(72)Inventor : ADACHI MOTONARI
YOSHIKAWA SUSUMU
HARADA MAKOTO
MURATA YUSUKE

(30)Priority

Priority number : 2000149038
2001143930Priority date : 19.05.2000
14.05.2001Priority country : JP
JP**(54) METALLIC OXIDE HAVING SHAPE OF NANOTUBE OR NANOWIRE AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a metallic oxide having the shape of a nanotube or a nanowire and a large specific area and a method for producing the same, and also provide a titanium dioxide in an anatase phase which has a high photocatalytic capacity and a high specific area due to the shape of a nanotube, and a titanium dioxide or the like having a high dye-sensitized capacity and an electron transport capacity, and further, provide a highly active catalyst or a catalyst carrier, an electronic material, an optical material or the like, each having a nanotube or nanowire shape.

SOLUTION: A metallic compound or its organic solvent solution and a surfactant are brought into contact with water, and subjected to mixing and solidifying, thus forming the metallic oxide having a nanotube or nanowire shape.



* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]A manufacturing method of a metallic oxide which has a nanotube or nanowire form contacting metallic compounds or its organic solvent solution, a surface-active agent, and water, mixing them, and solidifying.

[Claim 2]A manufacturing method of a metallic oxide which has the nanotube according to claim 1 or nanowire form mixing an organic solvent solution of a metal alkoxide, and solution of a surface-active agent, water, or a surface-active agent, and solidifying.

[Claim 3]A manufacturing method of a metallic oxide which has the nanotube according to claim 1 or nanowire form mixing water to an organic solution which dissolved a surface-active agent in an organic solvent solution of a metal alkoxide, and solidifying to it.

[Claim 4]A manufacturing method of a metallic oxide in which a metal alkoxide has the nanotube according to any one of claims 1 to 3 or nanowire form where an atomic weight is characterized by a valence electron number being [an alkoxide of metal of 4 or a valence electron number] an alkoxide of metal of 3 or more by 30.

[Claim 5]A manufacturing method of a metallic oxide which has the nanotube according to claim 4 or nanowire form where a metal alkoxide is characterized by being any one sort in Fe of Ti of the valence electron number 4, Ce, Hf, Sn, Zr, germanium, or the valence electron number 3.

[Claim 6]Two sorts from which a metal alkoxide differs in an alkoxide of metal of the valence electron number 4, Or a manufacturing method of a metallic oxide which has the nanotube according to any one of claims 1 to 3 or nanowire form being any one sort of the alkoxide of any one sort and the valence electron number 3 of an alkoxide of metal of the valence electron number 4, or metal of 2 of mixtures.

[Claim 7]A manufacturing method of a metallic oxide which has a nanotube or nanowire form changing the mixture ratio of a metal alkoxide in the manufacturing method according to claim 6.

[Claim 8]In the manufacturing method according to claim 6 or 7, a metal alkoxide, Two sorts from which an alkoxide of Si of the valence electron number 4, Ti, Ce, Hf, Sn, Zr, and germanium differs, Or a manufacturing method of a metallic oxide which has a nanotube or nanowire form being a mixture with any one sort of alkoxides of Fe of the any one sort and valence electron number 3, or Zn of the valence electron number 2.

[Claim 9]A manufacturing method of a metallic oxide which has the nanotube according to any one of claims 1 to 8 or nanowire form where an alkoxyl group of a metal alkoxide is characterized by being a bird or a tetraalkoxyl group of the carbon numbers 1-6.

[Claim 10]A manufacturing method of a metallic oxide which has the nanotube according to any one of claims 1 to 9 or nanowire form, wherein an organic solvent is a diketone compound.

[Claim 11]A manufacturing method of a metallic oxide which has the nanotube according to any one of claims 1 to 10 or nanowire form where a surface-active agent is characterized by being a cationic surfactant.

[Claim 12]A manufacturing method of a metallic oxide which has the nanotube according to claim 11 or nanowire form where a cationic surfactant is alkylamine salt.

[Claim 13]A manufacturing method of a metallic oxide which has the nanotube according to any one of claims 1 to 12 or nanowire form setting a mole ratio of a metal alkoxide and a surface-

active agent to 0.5:1-8:1.

[Claim 14]A manufacturing method of a metallic oxide which has the nanotube according to any one of claims 1 to 13 or nanowire form characterized by solidifying on conditions of 0.1 to 500 hours at temperature of 283-373K.

[Claim 15]When a metal alkoxide is a titanium alkoxide, an organic solvent solution of a titanium alkoxide and solution of a surface-active agent are mixed and it solidifies in the manufacturing method according to any one of claims 4 to 14, A manufacturing method of a titanium dioxide which has nanotube form, wherein the pH of solution of a surface-active agent is 2-5 and concentration is 0.5 or less mol/l.

[Claim 16]When a metal alkoxide is a titanium alkoxide, an organic solvent solution of a titanium alkoxide and solution of a surface-active agent are mixed and it solidifies in the manufacturing method according to any one of claims 4 to 14, A manufacturing method of a titanium dioxide which has the nanotube form setting a mole ratio of a titanium alkoxide and a surface-active agent to 4:1.

[Claim 17]When mixing water to an organic solution which a metal alkoxide is a titanium alkoxide and dissolved a surface-active agent in an organic solvent solution of a titanium alkoxide in the manufacturing method according to any one of claims 4 to 14 and solidifying to it, A manufacturing method of a titanium dioxide which has the nanowire form mixing water so that H_2O/Ti may become two or less with a molar fraction.

[Claim 18]When mixing water to an organic solution which a metal alkoxide is a titanium alkoxide and dissolved a surface-active agent in an organic solvent solution of a titanium alkoxide in the manufacturing method according to any one of claims 4 to 14 and solidifying to it, A manufacturing method of a titanium dioxide which has the nanotube form mixing water so that H_2O/Ti may become four or more with a molar fraction.

[Claim 19]A manufacturing method of a titanium dioxide which has the nanotube form controlling wall thickness of a nanotube-shaped titanium dioxide by adjusting H_2O/Ti with a molar fraction four or more in the manufacturing method according to claim 18.

[Claim 20]A manufacturing method of a metallic oxide which has a nanotube or nanowire form performing baking treatment to solidifying material manufactured with a manufacturing method of one of Claims 1-19.

[Claim 21]A manufacturing method of a metallic oxide which has the nanotube form characterized by calcinating for 0.5 to 100 hours at temperature of 473-873K when solidifying material is a titanium dioxide which has nanotube form in a manufacturing method of Claim 20.

[Claim 22]A manufacturing method of a metallic oxide which has the nanotube form characterized by calcinating for 15 to 24 hours at temperature of 573-623K when solidifying material is a titanium dioxide which has nanotube form in a manufacturing method of Claim 21.

[Claim 23]A manufacturing method of a metallic oxide which has the nanotube form characterized by calcinating for 0.5 to 4 hours at temperature of 750-800K when solidifying material is a titanium dioxide which has nanotube form in a manufacturing method of Claim 21.

[Claim 24]A metallic oxide which has a nanotube or nanowire form manufactured by a method of one of Claims 1-23.

[Claim 25]A titanium dioxide which has nanotube form, wherein it is the metallic oxide according to claim 24 and photocatalyst activity is a high titanium dioxide.

[Claim 26]A photocatalyst activity high titanium dioxide which has the mesopore structure in which titanium dioxides which have the nanotube form according to claim 25 gathered.

[Claim 27]A metallic oxide which has a nanotube or nanowire form which is the metallic oxide according to claim 24, and is characterized by having high dye sensitizing capability and electron-transport-potential power.

[Claim 28]An electrode for dye-sensitized solar cells using a metallic oxide which has the nanotube according to claim 27 or nanowire form.

[Claim 29]A metallic oxide which has a nanotube or nanowire form which is the metallic oxide according to claim 24, and is characterized by using as a catalyst or catalyst support.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]Invention of this application relates to the metallic oxide which has a nanotube or nanowire form, and its manufacturing method. In more detail, invention of this application has a nanotube or nanowire form, and relates to metallic oxides with big specific surface area, and those manufacturing methods. moreover -- it is a metallic oxide which has a nanotube or nanowire form -- high -- it is related with activity catalyst and catalyst support, an electronic industry material, an optical material, etc. Since invention of this application has nanotube form, it is high specific surface area, and it relates to the titanium dioxide of a photocatalyst activity high anatase phase, the titanium dioxide which has still higher dye sensitizing capability and electron-transport-potential power, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art]Since a titanium dioxide has the outstanding characteristics, such as ultraviolet absorbability and adsorptivity, it is used for paints, a paint, a cosmetic, ultraviolet-rays interception material, a catalyst, catalyst support, various kinds of electronics materials, etc. from before. These days, it has a big interest in the photocatalyst activity which the titanium dioxide itself has. Even if photocatalyst activity which was excellent in the titanium dioxide is put in practical use for the purpose of disassembly of noxious organic substances, removal of an air pollution substance, sterilization, antibacterial properties, etc., it is.

[0003]About the photocatalyst activity of such a titanium dioxide, it is known that the thing of an anatase phase is higher than a rutile phase, and increasing the specific surface area of a titanium dioxide is examined as a method of raising the photocatalyst characteristic of a titanium dioxide further. For example, many trials, such as considering a titanium dioxide as nano-scale particles or a crystal, or considering it as a thin film integrated circuit, tube shape, or a porous body, are made.

[0004]For example, there are a proposal (Japanese Patent Application No. 9-255578) etc. which manufacture the titanium dioxide crystal of nanotube form by carrying out alkali treatment of the crystalline titanium dioxide powder for the purpose of increase of specific surface area. However, in the case of the titanium dioxide proposed until now, specific surface area and photocatalyst activity had the problem that it was not what can be satisfied practical.

[0005]On the other hand, as a nano-scale material in metallic oxides other than a titanium dioxide, detailed spherical particles are generally used. However, it can be said that it is more effective than spherical particles the shape of a wire and that it is tube shape further as a nano-scale metallic oxide used, for example when taking increase of specific surface area into consideration. And if a nanotube-shaped thing is realized also about metallic oxides other than a titanium dioxide, development in various applied technologies is expectable. However, the technology manufactured nano-scale tube shape or in the shape of a wire about almost all metallic oxides was not known.

[0006]Then, invention of this application is made in view of the situation as above, and its specific surface area is large, and it makes it problem to provide the titanium dioxide obtained by the new method of manufacturing a photocatalyst activity high titanium dioxide, and this method.

Invention of this application has a nanotube or nanowire form, and also provides metallic oxides with big specific surface area, and those manufacturing methods.

[0007]

[Means for solving problem] Then, invention of this application provides invention as follows as what solves the above-mentioned problem.

[0008] That is, first, invention of this application contacts metallic compounds or its organic solvent solution, a surface-active agent, and water to the 1st, and provides it with a manufacturing method of a metallic oxide which has a nanotube or nanowire form mixing and solidifying.

[0009] Invention of this application an above-mentioned nanotube or nanowire form in a manufacturing method of a metallic oxide which it has to the 2nd. A manufacturing method mixing an organic solvent solution of a metal alkoxide, and solution of a surface-active agent, water, or a surface-active agent, and solidifying to the 3rd. A manufacturing method mixing water to an organic solution which dissolved a surface-active agent in an organic solvent solution of a metal alkoxide, and solidifying to it is provided.

[0010] And invention of this application a nanotube or nanowire form of one of the above in a manufacturing method of a metallic oxide which it has to the 4th. In a metal alkoxide, an atomic weight a manufacturing method, wherein a valence electron number is an alkoxide of metal of 3 or more by 30 to the 5th. [an alkoxide of metal of 4, or a valence electron number] The metal alkoxide a manufacturing method being any one sort in Fe of Ti of the valence electron number 4, Ce, Hf, Sn, Zr, germanium, or the valence electron number 3 to the 6th. Two sorts from which a metal alkoxide differs in an alkoxide of metal of the valence electron number 4, Or a manufacturing method being any one sort of the alkoxide of any one sort and the valence electron number 3 of an alkoxide of metal of the valence electron number 4, or metal of 2 of mixtures to the 7th. A manufacturing method changing the mixture ratio of the metal alkoxide to the 8th. A manufacturing method, wherein the metal alkoxide is a mixture with any one sort of alkoxides of Fe of two sorts from which an alkoxide of Si of the valence electron number 4, Ti, Ce, Hf, Sn, Zr, and germanium differs, or any one sort and the valence electron number 3 of those, or Zn of the valence electron number 2 is provided. To the 9th, an alkoxyl group of a metal alkoxide a manufacturing method being a bird or a tetraalkoxyl group of the carbon numbers 1-6 to the 10th. An organic solvent a manufacturing method being a diketone compound to the 11th. A surface-active agent a manufacturing method being a cationic surfactant to the 12th. The cationic surfactant a manufacturing method which is alkylamine salt to the 13th. A manufacturing method solidifying a manufacturing method setting a mole ratio of a metal alkoxide and a surface-active agent to 0.5:1-8:1 on conditions of 0.1 to 500 hours with temperature of 283-373K to the 14th is provided.

[0011] On the other hand, in a manufacturing method of the above 4th thru/or the 14th one of invention, invention of this application to the 15th. When a metal alkoxide is a titanium alkoxide, an organic solvent solution of a titanium alkoxide and solution of a surface-active agent are mixed and it solidifies, A manufacturing method of a titanium dioxide which has the nanotube form which the pH of solution of a surface-active agent is 2-5, and is characterized by concentration being 0.5 or less mol/l to the 16th. When a metal alkoxide is a titanium alkoxide, an organic solvent solution of a titanium alkoxide and solution of a surface-active agent are mixed and it solidifies, A manufacturing method of a titanium dioxide which has the nanotube form setting a mole ratio of a titanium alkoxide and a surface-active agent to 4:1 to the 17th. When mixing water to an organic solution which a metal alkoxide is a titanium alkoxide and dissolved a surface-active agent in an organic solvent solution of a titanium alkoxide and solidifying to it, About a manufacturing method of a titanium dioxide which has the nanowire form mixing water so that H_2O/Ti may become two or less with a molar fraction, a metal alkoxide is a titanium alkoxide the 18th, When mixing water to an organic solution which dissolved a surface-active agent in an organic solvent solution of a titanium alkoxide and solidifying to it, A manufacturing method of a titanium dioxide which has the nanotube form mixing water so that H_2O/Ti may become four or more with a molar fraction to the 19th. A manufacturing method of a titanium

dioxide which has the nanotube form controlling wall thickness of a nanotube-shaped titanium dioxide by adjusting H_2O/Ti with the molar fraction four or more is provided.

[0012]In addition, invention of this application provides the 20th with a manufacturing method etc. of a metallic oxide which has a nanotube or nanowire form performing baking treatment to solidifying material manufactured with a manufacturing method of one of the above.

[0013]In a manufacturing method of invention of the above 20th, invention of this application to the 21st. When solidifying material is a titanium dioxide which has nanotube form, a manufacturing method characterized by calcinating for 0.5 to 100 hours at temperature of 473–873K to the 22nd. When solidifying material is a titanium dioxide which has nanotube form, a manufacturing method characterized by calcinating for 15 to 24 hours at temperature of 573–623K to the 23rd. When solidifying material is a titanium dioxide which has nanotube form, a manufacturing method of a metallic oxide which has the nanotube form characterized by calcinating for 0.5 to 4 hours at temperature of 750–800K is provided.

[0014]On the other hand, invention of this application provides the 24th with a metallic oxide etc. which have a nanotube or nanowire form manufactured by a method of one of the above. And invention of this application is the above-mentioned metallic oxide, and to the 25th. To a titanium dioxide which has nanotube form, wherein photocatalyst activity is a high titanium dioxide, and the 26th. To a high titanium dioxide of photocatalyst activity which has the mesopore structure in which titanium dioxides which have the nanotube form gathered, and the 27th. To a metallic oxide which has a nanotube or nanowire form having high dye sensitizing capability and electron-transport-potential power, and the 28th. To an electrode for dye-sensitized solar cells using a metallic oxide which has the nanotube or nanowire form, and the 29th. It is a metallic oxide which has a nanotube or nanowire form, and a metallic oxide using as a catalyst or catalyst support of high performance are provided.

[0015]

[Mode for carrying out the invention]Although invention of this application has the feature as above-mentioned, it describes that embodiment below.

[0016]First, a manufacturing method of a metallic oxide which has a nanotube or nanowire form which invention of this application provides is characterized by contacting metallic compounds or its organic solvent solution, a surface-active agent, and water, mixing them, and solidifying.

[0017]Although solutions changed into hydroxide at a reaction with water, such as a metal halogenide and various kinds of metal salt, can be used for metallic compounds as starting material, a metal alkoxide is especially recommended as starting material.

[0018]If it is considered as this metal alkoxide, in a valence electron number, an alkoxide of metal of 4 or a valence electron number can use [an atomic weight] an alkoxide of metal of 3 independently or more by 30. In this case, an oxide of used metal can be manufactured as a thing of nanotube form or nanowire form. It is possible to use an alkoxide of two or more sorts of metal as a metal alkoxide etc. at one side. In this case, what is necessary is just to use at least one sort of alkoxides of metal of the valence electron number 4, For example, combining any one sort of the alkoxide of two sorts from which an alkoxide of metal of the valence electron number 4 differs or any one sort of the alkoxide of metal of the valence electron number 4, the valence electron number 3, or metal of 2 etc. is illustrated. When mixing and using two or more sorts of alkoxides, not a mixture of each metallic oxide manufactured in the above independent systems but a used metaleled multiple oxide can be manufactured as a thing of nanotube form or nanowire form. Specifically, in Si of 4, Ti, Ce, Hf, Sn, Zr, germanium, and a valence electron number, Fe or a valence electron number of 3 can illustrate [a valence electron number] Zn of 2, etc. as such a metallic element M, for example. About an atomic weight using Si of 28 independently by 4, and a valence electron number manufacturing nanotube-shaped silica (SiO_2), since it is already supposed by inventors of this application that it is publicly known, in invention of this application, it has not been considered as an object.

[0019]When a metallic element is set to M and they set an alkoxyl group to OR, various kinds of things expressed as a general formula, $M(OR)_4$, $M(OR)_3$, and $M(OR)_2$ can be used for these metal alkoxides. It is preferred that it may be an alkyl group of the carbon numbers 1–25, etc.,

and they are low-grade alkyl groups, such as the methyl group of the carbon numbers 1-6, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, a butyl group, and an isobutyl group, especially as the organic group R which constitutes alkoxyl group OR, for example. These may be the same or may differ. In invention of this application, the organic group R is the same, for example, it is shown as a desirable example that it is the bird or tetraalkoxyl group of the carbon numbers 1-6. More specifically, using $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$, $\text{Ce}(\text{OnBu})_4$, $\text{Hf}(\text{OnBu})_4$, and $\text{Fe}(\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$ etc.

is illustrated as a metal alkoxide, for example. Since the reactivity of hydrolysis will become low too much if too large, the carbon number of an alkoxyl group is not preferred.

[0020]Using alcohol, a polydentate ligand compound, etc. is illustrated as an organic solvent which dissolves the above-mentioned metal alkoxide. As a polydentate ligand compound, diketone compounds, such as a biacetyl, benzyl, and an acetylacetone, are shown as a suitable example, for example. It is preferred to use an acetylacetone especially. These polydentate ligand compounds may be used independently, and it may mix with alcohol, such as isopropyl alcohol, methoxy propanol, and butanol, and they may be used. the inside of this organic solvent -- a metal alkoxide -- a mole ratio -- as an organic solvent:metal alkoxide -- 5:1 to 1:1.5 -- it is made to dissolve more preferably, so that it may become 1:1 or the neighborhood of those An alkoxide is stabilized in this metal alkoxide solution, and the speed regulation of a next hydrolysis reaction becomes easy.

[0021]A surface-active agent bears a role very important for formation of characteristic nanotube form or nanowire form in the metallic oxide of invention of this application. As this surface-active agent, although various kinds of things can be chosen, a cationic surfactant can be used conveniently. Especially, it is preferred to use alkylamine salt. For example, the alkylamine salt as the 1st class amine of the carbon numbers 8-20, etc. are illustrated. More specifically, it is lauryl amine salt acid chloride etc., for example.

[0022]In invention of this application, although an organic solvent solution of the above-mentioned metal alkoxide, a surface-active agent, and water are contacted and are mixed and solidified, the following two kinds can be taken into consideration as that means. One is the method of mixing an organic solvent solution of a metal alkoxide, and solution of a surface-active agent first. And another is the method of mixing water to an organic solution which dissolved a surface-active agent in an organic solvent solution of a metal alkoxide.

[0023]Thus, in a mixed solution adjusted, a metal alkoxide and a surface-active agent show the following actions respectively. about a metal alkoxide, the (a) hydrolysis reaction and a polycondensation reaction advance -- sol -- or it gels and a metallic oxide is formed. A solid body can be obtained because this sol or gel solidifies. About a surface-active agent, the (b) molecular assembly is formed so that free energy may serve as the minimum in a mixed solution. This molecular assembly serves as a globular form, when a canal part of a surface-active agent is small, when a canal part is large, it serves as plate-like [of lamella structure], and when sizes of a canal part are these middle, it turns into a cylindrical aggregate. And when a metal alkoxide and a surface-active agent contact, (c) metal ion adheres to a hydrophilic part of a surface-active agent, and forms a complex. In a method of this invention, form of a metallic oxide obtained will be determined by which [more than / three] act on dominance.

[0024]That is, if one molecule of surface-active agents and a complex in which one molecule of a metal alkoxide corresponded are formed first for example, balance of a canal part of a surface-active agent and a hydrophilic part will collapse, and a surface-active agent will serve as a cylindrical aggregate centering on a canal part. And it is thought by a polycondensation reaction of a metal alkoxide advancing in the surface of this rod-like structure succeedingly that a tube-shaped metallic oxide is formed.

[0025]If a polycondensation reaction of the hydrolyzed metal alkoxides precedes by one side, a metallic oxide of particle state will be formed first. And in order for a surface-active agent to stick to a specific field with formed particles selectively and to bar growth of the field, it is thought that a field without adsorption of particles or few fields grow, and a nanowire-shaped metallic oxide is formed. Thus, by which is the most superior among an alkoxide, complex formation of a surface-active agent, and a polymerization reaction of a hydrolyzed alkoxide. Form

of a metallic oxide obtained by dividing whether an alkoxide makes an organization of a surface-active agent and a cylindrical shape or particles are formed by alkoxides will be determined as a nanotube or nanowire form. A granular constituent may be contained in these metallic oxides.

[0026] Since control of form of a metallic oxide obtained differs with target every metal, cannot generally say it, but when a metal alkoxide is a titanium alkoxide, for example, A nanotube-shaped titanium dioxide can be obtained by adopting a method of mixing an organic solvent solution of a metal alkoxide, and solution of a surface-active agent as a means of mixing of a titanium alkoxide, a surface-active agent, and water. In this case, as for solution of a surface-active agent, it is preferred that pH uses solution which adjusted 2-5, and concentration to 0.5 or less mol/l, and stabilized pH more suitably although 0-12, and concentration should just be 2 or less mol/l. When adjusting pH, chloride, sodium hydroxide, etc. can be used, for example.

[0027] About a method of dissolving a surface-active agent in one organic solvent solution of a titanium alkoxide, and subsequently mixing water. A titanium dioxide which has nanowire form can be obtained by adjusting quantity of water mixed to an organic solution which dissolved a surface-active agent in an organic solvent solution of a metal alkoxide so that H_2O/Ti may

become 2 or less and a minute amount with a molar fraction. A nanotube-shaped titanium dioxide can be obtained by making quantity of water mixed to an organic solution H_2O/Ti

become four or more with a molar fraction. Furthermore, in [or more 4] about [8 or less], H_2O/Ti can increase wall thickness of a nanotube-shaped titanium dioxide as it makes quantity of water to mix increase.

[0028] In mixing of the above metal alkoxide, a surface-active agent, and water, the mixture ratio of a metal alkoxide and a surface-active agent affects advance of a reaction, and solidification time of a mixed solution. in invention of this application -- a mole ratio of a metal alkoxide and a surface-active agent -- as a metal alkoxide:surface-active agent -- 0.1:1-30:1 -- it can take into consideration in 0.5:1-8:1 more preferably. For example, if a metal alkoxide is a titanium alkoxide and a case where a method of mixing a surface-active agent as solution is adopted is concretely explained to an example, A mole ratio can manufacture a titania nanotube suitably in 0.5:1-16:1, when there are many ratios of a titanium alkoxide, time is taken, and when there are few ratios of a titanium alkoxide, quantity of a titania nanotube obtained decreases. When these are taken into consideration, it is efficient to set a mole ratio of a titanium alkoxide and a surface-active agent to 3:1-5:1, it is preferred, and mixing so that it may become 4:1 or the neighborhood of those is shown as optimal example. Thus, inconvenience, such as the mixture ratio not being outside a mentioned range, and advance of hydrolysis and a polycondensation reaction being too quick, and a homogeneous solid body not being obtained, if there is too much water, or taking time of solidification too much conversely, may arise.

[0029] Specifically in the method of invention this application, the surface-active agent which exists in the solidified body of the manufactured metallic oxide is removable by washing with alcohol, such as isopropyl alcohol, THF, dioxane, etc., for example.

[0030] The solidified body generated by the solidification reaction or as aforementioned, about the solidified body which washed with alcohol etc. and removed the surface-active agent, it may be air-dried thru/or air-dried, or stoving in the usual meaning may be performed. Therefore, these desiccation is included by "solidification" in the method of this invention.

[0031] And in invention of this application, it is 283-373K and is made to make the conditions of solidification into 0.1 to 500 hours. As for the reaction of the metal alkoxide in a mixed solution, and a surface-active agent, by a metaled kind and various kinds of conditions, in order to change variously, as for the degree of completion, considering it as 0.5 to 300 hours by 313-373K is illustrated as conditions for more suitable solidification. When metal is Ti, Zr, or Hf for example, specifically, it is desirable 333-373K, and to consider it as 24 hours by 353K more suitably. When metal is Ce, it is desirable to consider it as about 0.5 hour by 333-373K 313-353K for about 240 hours in the case of Sn or germanium. In this invention, the oxide of the above-mentioned metal can be manufactured in nanotube form or nanowire form also as a multiple oxide not only as an independent oxide. The multiple oxide in this case has a different crystal structure from the crystal structure of the metallic oxide obtained by an independent system, respectively. In the

crystal structure of an independent metallic oxide, this is considered to be a crystal structure acquired by changing in the metallic element being replaced by other metallic elements. Below as for 373K, the method of invention this application is made still more possible [also realizing at 353K or less low temperature] in change of such a crystal structure. By this, the metallic oxide which has a nanotube or nanowire form can be obtained more efficiently.

[0032]A manufacturing method of a metallic oxide which has a nanotube or nanowire form which the 16th thru/or invention of the 19th of this application provides is characterized by performing baking treatment to a solid obtained by solidification in invention of one of the above. That is, although a metallic oxide of a nanotube obtained by solidification or nanowire form is obtained as a crystal, even if an amorphous phase is intermingled in inside, it is in it. Therefore, baking treatment is performed and an amorphous phase is transferred to a crystal.

[0033]For example, when a titanium alkoxide is used as a metal alkoxide, although a titanium dioxide of nanotube form as a solidified body obtained by an above-mentioned method is mainly obtained as an anatase phase, even if an amorphous phase is intermingled in inside, it is in it. Therefore, transferring an amorphous phase of a nanotube-shaped titanium dioxide to an anatase phase is shown by 473-873K by performing baking treatment of 0.5 to 100 hours. In this case, if baking treatment temperature becomes lower than about 473K, since transition to an anatase phase from an amorphous phase does not take place easily, it is not desirable. If baking treatment temperature becomes higher than about 873K, it is not desirable in order to transfer from an anatase phase to a rutile phase further. Even if it is in a mentioned range, hot and prolonged baking treatment may not be preferred. Desirably, 15 to 24 hours [give 0.5 to 4 hours by 24 hours, or 750-800K, and], for example, perform baking treatment, such as 3 etc. hours, by 600K 773K, are shown by 573-623K. By this, a crystalline form of a titanium dioxide can be efficiently transferred from an amorphous phase to an anatase phase. That is, it becomes possible to realize a titanium dioxide of nanotube form where optical activity was more excellent.

[0034]The metallic oxide which the 24th thru/or invention of the 27th of this application provides is manufactured by the method of one of the above, and has a nanotube or nanowire form. This metallic oxide as a metal alkoxide of the charge of a start material when 4 or a valence electron number uses the alkoxide of one metal of 3 independently or more by 30 in a valence electron number, an atomic weight, The oxide of an independent system of the metal can be obtained as a thing of nanotube form or nanowire form. As a metal alkoxide, when two or more sorts of metal alkoxides are used, not the mixture of the metallic oxide obtained in each independent system but the multiple oxide of these metal can be obtained as a thing of nanotube form or nanowire form. It being characteristic in the metallic oxide in this case is having a crystal structure which is not seen in the metallic oxide obtained by each independent system.

[0035]The metallic oxide of the above invention of this application has characteristic form called a nanotube or nanowire, its surface area is large, and a size is a minute crystal of nano size. Especially, the titanium dioxide which has the nanotube form which the 25th invention of this application provides is characterized by specific surface area becoming large from an anatase phase with the high activity of a photocatalyst for that nanotube form. The titanium dioxide which invention of the 26th of this application provides has the mesopore structure in which those nanotube objects gathered, and is characterized by the activity of a photocatalyst being still higher. That is, the titanium dioxide which has the nanotube form manufactured by the method of invention this application, and its aggregate have dramatically large specific surface area compared with a powdered titanium dioxide crystal, and since they are an anatase phase, they show high photocatalyst activity. By using these, a photocatalyst activity material useful as functional materials, such as decomposition of harmful gas, removal of air pollution, sterilization, and antibacterial properties, is provided.

[0036]A titanium dioxide which has the nanotube form which invention of this application provides is characterized by having high dye sensitizing capability and electron-transport-potential power, and it becomes possible to use it as electrode materials, such as a solar cell. For example, in a dye-sensitized solar cell, on a conductive thin film of glass with a conductive thin film, apply a titanium dioxide which has the nanotube form of invention of this application,

and a titania layer is formed, It is made possible to raise photoelectric conversion efficiency at the time of transforming sunlight energy into electrical energy with making the titania layer support a pigment and constituting a titania electrode.

[0037]When an alkoxide of tin is used as a metal alkoxide, tin oxide (SnO_2) is obtained as a metallic oxide. Tin oxide attracts attention as an efficient film formation material which changes to a titania film which is recently an electrode material of wet photovoltaics, and tin oxide of the shape of nanowire provided by invention of this application can expect use as what has the form optimal as that film constitution material.

[0038]Nanowire which was excellent in the electron transport characteristic, for example is manufactured from the above-mentioned titanium dioxide, diacid-ized tin, etc. showing a semiconductor characteristic, and material which has a rectifying characteristic like a transistor is realized by operating a point of contact of two nanowire of a different kind as pn junction.

[0039]When a caesium alkoxide is used as a metal alkoxide, a ceria (CeO_2) is obtained as a metallic oxide. A ceria is a material in which the use as the efficient catalyst in automobile exhaust processing of NO_x etc., general oxidation and reduction catalyst, a catalyst that takes out hydrogen from methane of the fuel cell which attracts attention as next-generation energy further, etc. is expected. For example, big specific surface area is obtained and the ceria of the nanotube form of invention of this application is useful as functional materials, such as such an oxidation reduction catalyst. In addition, the oxidation reduction catalyst which was more excellent in doping elements, such as copper and yttrium, is realized.

[0040]By using that capillary condensation operation, the metallic oxide which has the nanotube form manufactured by invention of this application besides what was illustrated in detail as mentioned above will provide with and have a function which carries out adsorption treatment of a little ingredients in the gaseous phase, and can apply it as a deodorizer etc., for example. Application of giving hydrogen absorption capability etc. is also expected by embellishing the wall.

[0041]If a nano-scale material is arranged regularly, since the wavelength changing of light will start, the metallic oxide of the nanotube form of invention of this application or nanowire form can also be used as a non-linear optical material. The use as various optical materials as a color material by the optical property which this metallic oxide itself has, such as use, is also possible. Thus, the various application based on various kinds of characteristics, such as electron conductivity, magnetism, an optical property, and the chemical catalyzer characteristic, is expected with the metallic oxide of the nanotube form of invention of this application, or nanowire form.

[0042]An working example is hereafter shown over the attached Drawings, and it explains in more detail about this embodiment of the invention.

[0043]

[Working example](Working example 1) As a titanium alkoxide, the acetylacetone (acac) was used as an organic solvent, lauryl amine salt acid chloride (LAHC) was used for tetraisopropyl alt.titanate (TIPT) as a surface-active agent, and the titania nanotube was produced.

[0044]acac and TIPT were mixed by the mole ratio 1:1, and it was considered as the TIPT solution. LAHC was adjusted to 0.1M and taken as LAHC solution. The pH of this LAHC solution was set to 4.5.

[0045]A TIPT solution and LAHC solution were mixed by the mole ratio 4:1, hydrolysis and a polycondensation reaction were advanced by 353K, and it was considered as the solid. The mixed solution of a TIPT solution and LAHC solution changed as follows.

[0046]Although it was a transparent yellow liquid before the reaction, the mixed solution became gel 2 hours after the reaction start, and, 3 to 4 hours afterward, became sol-like again. About 24 hours afterward, the moisture of a solution was lost and it became a gelatinous sludge which has a thin transparent supernatant layer. Maintaining a state as it is was checked till 72 hours after that.

[0047]The characteristic of the titania nanotube obtained in the mixed solution was investigated by X-ray small angle scattering (SAXS). The result of having measured the state of the mixed

solution of 1 hour, 3 hours, and 25 hours after from the reaction start by SAXS to drawing 1 a was shown. The alphabet D in a figure, D_o , and L show the outer diameter of a titania nanotube, an inside diameter, and length, respectively. $e.d$ is a parameter about electron density distribution when a coaxial double cylinder is assumed.

It is expressed with $(\rho_2 - \rho_1)/(\rho_2 - \rho_s)$.

Here, ρ_s , ρ_1 , and ρ_2 show the electron density of the water as a solvent, an internal core, and hydrophilic husks, respectively.

[0048]The spherical aggregate was observed in the inside which diluted LAHC solution before adding TIPT to 0.1M. However, 1 hour after adding TIPT and making hydrolysis and a polycondensation reaction start, it was checked that the with 4.4 nm in inside diameter and an outer diameter of 6.8 nm cylindrical aggregate is formed into a mixed solution. Although form called a cylinder was maintained among measuring time, while the cylindrical length had been maintained, it was checked in 3 to 25 hours after a reaction start that a cylindrical path becomes large. And the form of a cylindrical output 25 hours after a reaction start was 6.9 nm in inside diameter, 9.3 nm in outer diameter, and 35 nm in length.

[0049]When inventors of this application made a silica nanotube form by using a surface-active agent as a mold, the length of a silica nanotube cylinder increased with reaction time, and a diameter was constant and did not change. It was checked that characteristic points at the time of a nanotube object being formed completely differ with a titania nanotube and a silica nanotube in spite of having taken same technique of making a nanotube object form by using a surface-active agent as a mold.

[0050]As another characteristic point, thickness of a titania nanotube wall was always about 1.2 nm, even if a cylindrical diameter changed. Then, change of what was not looked at by SAXS pattern of a reaction solution till 48 hours, either. Therefore, a result of SAXS measurement 48 hours and 72 hours after to fractal analysis was conducted from a reaction start, and the result was shown in drawing 1 b.

[0051]It is shown that a solid in which inclination has the surface smooth in this although a fractal dimension of -4 was obtained was formed about a solution sample of 48 hours and 72 hours after. The characteristic length of this smooth surface was 9 nm. A fractal dimension of a range whose characteristic length of a smooth surface is longer than 9 nm is -2.7 , and this value is a value seen only when a cluster and a monomer condense by a diffusion limitation, and it is in agreement with gel remelting to a solution.

[0052]It was checked that mix a titanium alkoxide solution and the solution of a surface-active agent, and a titania nanotube is obtained from the above thing by making it solidify.

(Working example 2) In working example 1, what dried the gelatinous sludge 48 hours after a reaction start was made into the sample A. What was calcinated by 623K and 773K was made into the sample B and the sample C, respectively.

Fractal analysis was conducted about $\langle 1 \rangle$ sample A-C. The result was combined with drawing 1 b, and was shown.

[0053]The analysis result of the dried sample A was in agreement with the analysis result of the sample 48 hours after a reaction start. From the analysis result of the sample B and the sample C calcinated by 623K and 773K, it turned out that the field of a smooth solid phase surface is increasing even to about 16 nm. This shows that the titania nanotube formed floc by calcination.

[0054]The transmission electron microscope (TEM) image of the dried sample A was shown in drawing 2 a. It was checked that the nanotube object of a simple substance exists in the dried sample A. The diameter of this nanotube object was about 12 nm, and length was about 250 nm.

[0055]A TEM image of the sample C calcinated by 773K was shown in drawing 2 b. It was checked that an about 50-300-nm-long random titania nanotube of form exists in the sample C as a simple substance or an aggregate at 6.5-16 nm in diameter. As for a titania nanotube which exists as a simple substance, form had been checked for a long time also. It is thought that the nanotube object with a large diameter can gather and do a nanotube whose most is a simple substance.

[0056]These TEM images show well that a shaft part of a center of one nanotube object is white,

the both ends appear black, and tube form is formed. A scanning electron microscope (SEM) image of the sample C calcinated by 773K was shown in drawing 2 c. Also from a SEM image, it was checked that a nano size tube body of a titania is formed.

A result of an X diffraction (XRD) of the sample A and the sample C was shown in <2> drawing 3. A sign in a figure: ** shows a diffraction peak of an anatase phase. From a XRD pattern, it was checked that a crystal structure of a titania nanotube of the sample A and the sample C is an anatase phase. Although diffraction peak width of the sample A had breadth, it turned out that a peak of the sample C is sharp. That is, calcination by 773K showed that a portion of an amorphous phase in a titania nanotube transferred to an anatase phase.

<3> A nitrogen absorption constant temperature line by a BET adsorption method of the sample B calcinated by 623K was shown in drawing 4 a. - in a figure shows an adsorption process of nitrogen, and O shows a desorption process of nitrogen. It was checked from a hysteresis of adsorption isotherm that the sample B is a MEZOPORASU structure. Specific surface area of the sample B is $115\text{m}^2/\text{g}$, and a BET adsorption method showed that hole volume was 0.243 ml/g .

[0057]Hole diameter distribution of this sample B was searched for by the Dollimore & Heal method, and that result was shown in drawing 4 b. A distribution peak of a hole radius observed in the sample B was $2.65\text{--}3.60\text{ nm}$. It turned out that these diameters of a hole peak are an inside diameter of a titania nanotube obtained from a TEM image shown in drawing 2 b, and a near value.

[0058]From the above thing, it was checked by calcinating a titania nanotube that a crystal structure transfers to an anatase phase and that a titania of a MEZOPORASU structure is formed.

(Working example 3) Isopropyl alcohol washed a gelatinous sludge obtained in working example 1, a surface-active agent was removed, and an agate mortar ground.

[0059]This was calcinated on conditions shown in Table 1, and the photoactive catalyst performance was evaluated. However, the samples 4-6 adjusted the pH of solution of a surface-active agent using HCl or NaOH.

[0060]Measuring a generation rate of I_3^- at a time of using a magnetic stirrer and making a powdered titania nanotube suspend in KI solution estimated evaluation of photoactive catalyst performance of a titania nanotube. I_3^- is generated by the reaction of $2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{e}$ and $\text{I}_2 + \text{I}^- \rightarrow \text{I}_3^-$, when KI solution is irradiated with ultraviolet rays with a wavelength of 365 nm . That is, generation of I_3^- will be promoted, so that a titania nanotube shows high optical activity.

Although I_3^- has wavelength of 353 nm , and the big extinction to 288 nm , since I_2 and I^- do not absorb such lights, a generation rate of I_3^- can be measured by measuring an absorbance of 353 nm and 288-nm light.

[0061]A powdered titania nanotube was made to suspend in KI solution so that it may be set to $0.05\text{gTiO}_2/10\text{mlKI}$. A generation rate of I_3^- was obtained by measuring an absorbance with a wavelength of 288 nm .

[0062]

[Table 1]

no.	pH	焼成条件		評価
		温度 (K)	時間 (h)	
1	4.5	923	4	×
2	4.5	773	6	△
3	4.5	773	4	○
4	2	773	4	○
5	9	773	4	×
6	12	773	4	×
7	4.5	673	48	△
8	4.5	623	120	○
9	4.5	623	24	◎
10	4.5	573	24	◎
11	4.5	473	24	○
12	4.5	353	0	△

※ 評価欄の記号は、市販の酸化チタン粉末の光触媒性能との比較であり

◎ : 大変優れている
 ○ : 優れている
 △ : 同程度
 × : 劣る

[0063]Evaluation of the photoactive catalyst performance of a titania nanotube was also united, and was described in Table 1. About the samples 1, 2, 7, 8, and 9, the result of measurement of an absorbance was shown in drawing 5 with the standard titania particles (JRC-TIO-4) of the NIPPON SHOKUBAI society.

[0064]It was checked by the suitable calcination by 473-773K that the photoactive catalyst performance of titania nanotube powder is improved. In particular, the photoactive catalyst performance of the titania nanotube powder of the sample 10 calcinated for 24 hours is most excellent in 573K, and it was checked that the oxidation rate of I_3^- becomes quick also 3 times rather than JRC-TIO-4 of a standard sample. This is considered to be because for the crystal phase of the titania nanotube to have been transferred to the anatase phase by that specific surface area was expanded since it had nanotube form, and suitable baking treatment.

[0065]When the pH of the solution of a surface-active agent was acidity, the big change to the photocatalyst activity of titania nanotube powder was not seen, but when pH was made into alkalinity, it was checked that the photocatalyst activity of titania nanotube powder falls remarkably.

[0066]From the above thing, by the method of invention this application, specific surface area was large and it was checked that the highly efficient nature titania nanotube of the outstanding crystal property is manufactured.

(Working example 4) Photocatalyst activity evaluation was performed for the sample 10 of the working example 3, the Takamitsu activity catalyst performance article (ST-01) of the conventional titania powder, and the titania powder (JRC-1, 3, 4) marketed as a photoactive catalyst like the working example 3. The result was shown in drawing 6.

[0067]Having photocatalyst activity higher than the titania powder which has the photocatalyst activity of the former [titanium dioxide / which has the nanotube form of invention of this application from drawing 6 / titania powder / commercial] from the first was checked.

(Working example 5) As shown in Table 2, dark-brown tetrabutoxycerium ($Ce(OnBu)_4$) is used as a metal alkoxide. This was dissolved so that it might become isopropyl alcohol as an organic solvent, and a mixed solution of methoxy propanol (IPA/MP) in kg and 0.5 mol /, further, the acetylacetone (acac) was added so that it might be set to 1:1 by a mole ratio with cerium, and the cerium alkoxide solution was adjusted. When the acetylacetone was added, the blacking wash of the solution increased. This was adjusted to the solution of 0.1M, using lauryl amine salt acid chloride (LAHC) as a surface-active agent.

[0068]By 313K, this cerium alkoxide solution and the solution of the surface-active agent were

mixed so that the mole ratio of cerium and LAHC might be set to 8:1. Even if it mixed, it was still liquefied, but when this mixed solution was made to react by 353K after that, it was gelled five days afterward, and ten days afterward, it was made to dry by 353K and it was used as the solidified body. This solidified body was calcinated by 773K for 4 hours, and it was considered as the sample 13.

[0069]

[Table 2]

試料	金属アルコキシド	有機溶媒	界面活性剤	金属酸化物	形状	結晶系	備考
13	Ce(OnBu) ₄	IPA/MP+acac	LAHC	CeO ₂	ナノチューブ+粒子	立方晶	実施例 5
14	Hf(OnBu) ₄	BuOH+acac	LAHC	HfO ₂	ナノチューブ	単斜晶	実施例 6
15	Sn(OnBu) ₄	BuOH+acac	LAHC	SnO ₂	ナノワイヤー+粒子	正方晶	実施例 7
16	Zr(OnBu) ₄	BuOH+acac	LAHC	ZrO ₂	ナノワイヤー	立方晶	実施例 8
17	Ge(OiPr) ₄	IPA+acac	LAHC	GeO ₂	ナノワイヤー	六方晶	実施例 9
18	Fe(OMP) ₄	MP+acac	LAHC	Fe ₂ O ₃	ナノワイヤー	菱面体晶	実施例 10

[0070]The nitrogen absorption constant temperature line was shown in (b), and the XRD result before and behind calcination of the sample 13 was shown for the result of the TEM observation of the sample 13 in drawing 7 (a) at (c). The result was briefly shown in Table 2.

[0071]It was checked as a result of TEM observation that a nanotube and a small amount of particles generate the sample 13. A TEM image shows signs that 12 nm in diameter and an about [length 75nm] nanotube form independently. From the result of XRD, it was checked that the sample 13 is a cubic cerium dioxide (CeO₂). Although crystallization was seen also about the sample before the dried calcination, it turned out that crystallization advances remarkably by calcination. Since it was classified into 4 types of IUPAC and the hysteresis was also seen, the nitrogen absorption constant temperature line of this sample 13 showed that a mesopore existed in the sample 13, and became what supports the result of TEM observation. it was 50m²/g, and the BET specific surface area was boiled markedly and was larger than the value 1m²/g of commercial ceria (CeO₂) particles.

(Working example 6) As for colorless transparence, tetrabutoxyhafnium (Hf(OnBu)₄) uses as a metal alkoxide, This was dissolved so that it might become a butanol (BuOH) solution as an organic solvent with 0.5 mol/kg, further, the acetylacetone (acac) was added so that it might be set to 1:1 by a mole ratio with hafnium, and the hafnium alkoxide solution was adjusted. This solution became yellow when the acetylacetone was added. By 313K, in addition, this solution and 0.1M lauryl amine salt acid chloride (LAHC) solution were mixed so that the mole ratio of hafnium and LAHC might be set to 8:1. The mixed solution became cloudy.

[0072]Then, when it was made to react by 353K, it gelled 2 to 3 hours afterward, it took out one day afterward, dried by 353K, and was considered as the solidified body. Then, this solidified body was calcinated by 773K for 4 hours, and it was considered as the sample 14.

[0073]The result of the TEM observation of the sample 14 and the electron diffraction image were shown in drawing 8 (a) and (b), and the XRD result before and behind calcination of the sample 14 was shown in (c). The result was briefly shown in said table 2.

[0074]Formation of 15 nm in diameter and an about [length 300nm] independent nanotube was looked at by the sample 14 as a result of TEM observation. From the result of XRD, it was checked that the sample 14 is monoclinic diacid-ized hafnium (HfO₂). Although the sample 14 was an amorphous state at the time of desiccation, it turned out that crystallization advances remarkably by calcination.

(Working example 7) Tetrabuthyl alt.SUTANETO (Sn(OnBu)₄) of yellow transparence is used as a metal alkoxide, The Sn alkoxide solution which was adding the acetylacetone (acac) to the solution of butanol (BuOH) of the 0.5 mol/kg so that it might be set to 1:1 by a mole ratio with tin was adjusted. Even if this solution added the acetylacetone, it was yellow. It became white

and this solution and 0.1M lauryl amine salt acid chloride (LAHC) solution were gelled, when it mixed in addition by 313K so that the mole ratio of tin and LAHC might be set to 8:1. Then, it took out, after making it react by 353K for four days, and it dried by 353K. Then, it calcinated by 773K for 4 hours, and was considered as the sample 15.

[0075]The XRD result before and behind calcination of the sample 15 was shown in (c), and the nitrogen absorption constant temperature line of the sample 15 was shown for the result of the TEM observation of the sample 15, and the electron diffraction image in drawing 9 (a) and (b) at (d). The result was briefly shown in said table 2.

[0076]The TEM image showed that nanowire a small amount of particles, 15–30 nm in diameter, and about 300–600 nm in length formed the sample 15. From the result of an electron diffraction image and XRD, it was checked that these particles and nanowire are the tin dioxides (SnO_2) of *****. Although the sample 15 was an amorphous state at the time of desiccation, it also understood that crystallization advanced remarkably by calcination. The adsorption isotherm of the sample 15 was the result of being classified into 2 types of IUPAC and agreeing with the wire form of a TEM image. The BET specific surface area was $50\text{m}^2/\text{g}$.

(Working example 8) Water-white tetra butoxyzirconium ($\text{Zr}(\text{OnBu})_4$) is used as a metal alkoxide, The acetylacetone (acac) was added to the solution of butanol (BuOH) of the 0.5 mol/kg so that it might be set to 1:1 by a mole ratio with a zirconium, and the zirconium alkoxide solution was adjusted to it. Even if this solution added the acetylacetone, it was yellow. It became cloudy, when 0.1M lauryl amine salt acid chloride (LAHC) solution was mixed with this solution in addition by 313K so that the mole ratio of a zirconium and LAHC might be set to 8:1. When this mixed solution was made to react by 353K, after having gelled 2 to 3 hours afterward, taking out one day afterward and drying by 353K, it calcinated by 773K for 4 hours, and was considered as the sample 16.

[0077]The result of the TEM observation of the sample 16 and the electron diffraction image were shown in drawing 10 (a) and (b), and the XRD result before and behind calcination of the sample 16 was shown in (c). The result was briefly shown in said table 2.

[0078]Formation of 25 nm in diameter and about [length 500nm] nanowire was checked from the TEM image by the sample 16. The result of an electron diffraction image and XRD showed that this nanowire was a cubic zirconium dioxide (ZrO_2). Although the sample 16 was an amorphous state at the time of desiccation, it turned out that crystallization advances remarkably by calcination.

(Working example 9) Water-white tetraisopropyl alt.GERUMANETO (germanium(OiPr) $_4$) is used as a metal alkoxide, The acetylacetone (acac) was added to the 0.5 mol/kg of isopropyl alcohol (IPA) solution so that it might be set to 1:1 by a mole ratio with germanium, and the germanium alkoxide solution was adjusted. This solution was still water-white. Shortly after mixing in addition by 313K so that the mole ratio of germanium and LAHC might be set to 8:1, white precipitate generated this solution and 0.1M lauryl amine salt acid chloride (LAHC) solution. Then, after making it react for three days by 353K, it was made to dry, and it calcinated by 773K for 4 hours, and was considered as the sample 17.

[0079]The XRD result before and behind calcination of the sample 17 was shown in (c), and the nitrogen absorption constant temperature line was shown for the TEM image and electron diffraction image of the sample 17 in drawing 11 (a) and (b) at (d). Formation of 20–100 nm in diameter and about 500–800 nm in length nanowire was seen as a result of the TEM observation of the sample 17. The result of electron diffraction and XRD showed that nanowire was hexagonal diacid-ized germanium (GeO_2). It turned out that crystallization of the sample 17 has already taken place in the stage of desiccation before calcination. The adsorption isotherm of the sample 17 was a typical curve classified into 2 types of IUPAC, showed that the sample 17 was nanowire form, and agreed with the result of TEM observation.

(Working example 10) Brown trimethoxy propanol alt.ferrate ($\text{Fe}(\text{OMP})_3$) is used as a metal alkoxide, The iron alkoxide solution which added the acetylacetone (acac) to methoxy propanol

(MP) solution of the 0.5 mol/kg so that it might be set to 1:1 by a mole ratio with iron was adjusted. This solution was still brown. By 313K, this solution and 0.1M lauryl amine salt acid chloride (LAHC) solution were added so that the mole ratio of iron and LAHC might be set to 8:1. The mixed solution became black. When it was made to react for three days by 353K, it was observed that dark-brown precipitate deposits and contracts in the lower part after [of a reaction] one day. After drying this thing, it calcinated by 773K for 4 hours, and was considered as the sample 18.

[0080]The result of XRD was shown for the TEM image and electron diffraction image of the sample 18 in drawing 12 (a) and (b) at (c). Formation of 30–50 nm in diameter and 100–300 nm in length nanowire was checked from the TEM image. From the result of electron diffraction and XRD, it was checked that nanowire is the hematite (Fe_2O_3) of *****. It turned out that crystallization of the sample 18 has already taken place in the stage of desiccation. Crystal structures other than ***** were lost by calcination, and becoming a perfect crystal was shown.

(Working example 11) As a charge of a start material, two kinds of metal alkoxides, tetrabutoxyhafnium and tetra butoxyzirconium, which are alkoxides of the metal of the valence electron number 4 were used. In first, the solution of butanol (BuOH) of 0.5 mol/kg of tetrabutoxyhafnium. The alkoxide solution which adds the solution of 0.5 mol/kg of butanol (BuOH) of tetra butoxyzirconium by a mole ratio 1:1, and adds an acetylacetone (acac) so that it may be set to 1:1 by a mole ratio with all the metal (Hf+Zr) (Hf+Zr) was adjusted. When it mixes in addition and this solution and 0.1M lauryl amine salt acid chloride (LAHC) solution were made to react by 313K so that the mole ratio of (Hf+Zr) and LAHC may be set to 4:1, it gelled 2 – 3 hours afterward. After making this gelling thing react for seven days by 353K, it was made to dry by 353K and was considered as the solidified body. This solidified body was calcinated by 773K for 4 hours, and it was considered as the sample 19. The result of XRD was shown for the TEM image and electron diffraction image of the sample 19 in Table 3 at drawing 13 (a) and (b).

[0081]

[Table 3]

混合系 : $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$		ZrO_2		HfO_2		単独系 : ZrO_2	
試料 19 実測値		JCPDS(単斜晶)		JCPDS(単斜晶)	試料 14 実測値	JCPDS(立方晶)	試料 16 実測値
d	I/I_0	d	I/I_0	d	I/I_0	d	I/I_0
3.715	62	5.04	6	5.07	20	2.995	100
		3.69	18	3.68	40	2.635	10
		3.63	14	3.61	30	2.574	13
3.177	100	3.16	100	3.15	100	2.134	2
2.855	96	2.834	65	2.82	100	1.841	23
2.614	63	2.617	20			1.820	13
		2.598	12	2.59	60	1.582	8
2.548	53	2.538	14	2.52	50	1.555	15
		2.488	4	2.48	20	1.498	4
2.323	28	2.328	6	2.32	50	1.287	2
		2.285	2				
		2.252	4			1.194	4
2.222	38	2.213	14			1.182	2
				2.196	60	1.173	2
		2.182	6	2.171	30		1.178
2.011	28	2.015	8	2.006	30		1.142
		1.989	8	1.981	40	1.055	2
		1.845	18	1.838	60		1.041
1.822	57	1.818	12				0.992
		1.801	12	1.807	60		0.981
				1.794	20		0.905
		1.780	6	1.768	30		0.861
1.687	38	1.691	14	1.684	50		
1.657	47	1.656	14	1.653	60		
		1.640	8	1.634	40		
1.601	33	1.608	8	1.600	40		
		1.591	4				
		1.581	4	1.580	30		
1.539	41	1.541	10	1.533	50		
1.499	38	1.508	6	1.501	40		
		1.495	10	1.486	40		
		1.476	6	1.467	50		
		1.447	4	1.439	30		
1.420	34	1.420	6	1.410	50		
		1.358	2	1.352	20		
		1.348	2				
1.321	27	1.321	2	1.318	40		
		1.309	2	1.299	10		
		1.298	2	1.295	30		
		1.269	2				
1.264	23	1.261	2	1.263	10		
				1.256	20		
				1.237	10		
1.153	24					1.158	22
1.108	27					1.099	23
1.030	26					1.028	24
1.008	25					1.013	26
0.93	24					0.996	20

[0082]It was checked that this sample 19 is a nanotube of a monoclinic crystal. By an independent system, although the zirconia (sample 16) obtained in working example 8 was a monoclinic system in nanotube form, the diacid-ized hafnium (HfO_2) (sample 14) which is a cubic in nanowire form and was obtained in working example 6 in the independent system, Like this sample 19, as for that oxide, it turned out that form and a crystal system change because Zr considers it as mixed stock with Hf.

[0083]The actual measurement of the spacing d of the samples 19, 16, and 14 was compared with d value of the JCPDS card of the monoclinic system of diacid-ized hafnium, and the monoclinic system of zirconia as reference. Although the JCPDS referred data of diacid-ized hafnium is well in agreement with the sample 14 which is an independent system, the sample 19 which is a multicrystalline system has a large gap. In the sample 19, the peak of $d = 1.577$ and 1.349 seen by the sample 14 was missing. Although d value of the sample 19 was comparatively well in agreement with the JCPDS referred data of a zirconia monoclinic system, $d = 2.598$ of referred data and the peak of 1.801 were missing.

[0084] HfO_2 and ZrO_2 were not what formed the monoclinic system and the cubic independently, respectively, both compounded, the sample 19 changed from the above result to the monoclinic system, and it was shown that some monoclinic metal atoms of HfO_2 are the structures replaced

by Zr.

(Working example 12) As a charge of a start material, two kinds of metal alkoxides, tetrabutyl alt.SUTANETO and tetraisopropyl alt.titanate, which are alkoxides of the metal of the valence electron number 4 were used. In first, the solution of 0.5 mol/kg of butanol (BuOH) of tetrabutyl alt.SUTANETO. The alkoxide solution which adds tetraisopropyl alt.titanate by a mole ratio 1:1, and adds acac so that the mole ratio of all the metal (Sn+Ti) and acac may be set to 1:1 in the solution (Sn+Ti) was adjusted. By 313K, in addition, this solution and 0.1M lauryl amine salt acid chloride (LAHC) solution were mixed so that the mole ratio of (Sn+Ti) and LAHC might be set to 4:1. After it gelled the mixed solution in 2 hours and it made the gelling thing react by 353K for seven days, it dried by 353K and it was used as the solidified body. This solidified body was calcinated by 773K for 4 hours, and it was considered as the sample 20. The result of XRD was shown for the TEM image and electron diffraction image of the sample 20 in Table 4 at drawing 14 (a) and (b).

[0085]

[Table 4]

混合系: SnO ₂ +TiO ₂		TiO ₂		SnO ₂		単独系: TiO ₂	
試料 20 実測値		JCPDS (ルチル)		JCPDS (正方晶)	試料 15 実測値	JCPDS (アナターゼ)	実測値
d	I/I ₀	d	I/I ₀	d	I/I ₀	d	I/I ₀
3.373	100			3.351	100	3.52	100
3.261	45	3.247	100	2.644	80	2.431	10
2.658	76			2.658	97	2.378	20
		2.487	50			2.332	10
2.374	28			2.369	25	1.892	35
		2.297	8	2.309	6	1.700	20
		2.188	25			1.667	20
		2.054	10	2.120	2	1.493	4
1.770	74			1.765	65	1.481	14
1.679	28	1.687	60	1.675	18	1.364	6
		1.624	20	1.683	29	1.338	6
1.599	12			1.593	8	1.280	2
1.502	21			1.498	14	1.265	10
		1.479	10	1.496	25	1.251	4
		1.453	10			1.189	2
1.442	23			1.439	18	1.173	2
1.418	27	1.424	2	1.415	16	1.166	6
		1.360	20	1.417	31	1.161	4
		1.347	12			1.060	2
1.323	11			1.322	8	1.052	4
		1.304	2	1.324	14	1.044	4
1.215	15	1.244	4			1.018	2
		1.201	2	1.215	12	1.007	2
		1.170	6	1.184	4	0.997	2
1.155	12			1.155	8	0.956	4
		1.148	4	1.117	4	0.946	4
		1.114	2	1.092	8	0.925	2
1.093	15	1.094	8	1.081	8	0.919	2
1.082	17	1.083	4	1.060	10	0.914	2
1.059	14					0.897	4
		1.043	6	1.036	4	0.889	2
1.038	10	1.036	6	1.036	7	0.882	2
		1.027	4			0.879	2
		0.9703	2			0.846	2
				0.9505	8	0.831	2
0.950	14			0.9291	4	0.827	4
				0.9143	4	0.810	2
0.908	15	0.9072	4	0.9081	8	0.797	4
		0.8892	8	0.8819	8	0.793	2
0.882	14			0.8814	6		
		0.8774	8				
		0.8437	6	0.8480	6		
				0.8375	2		
		0.8292	8	0.8261	4		
		0.8196	12				
		0.8120	2	0.8125	2		
				0.8026	6		
		0.7877	2				

[0086] It was checked that this sample 20 is a nanotube of *****. The spacing d of SnO₂ (sample 15) obtained by the sample 20 and the independent system of the working example 7

and the titania nanotube of the working example 1 was compared with d value of the JCPDS card of SnO_2 and TiO_2 . The sample 15 of an independent system and the sample 20 of the spacing d of a SnO_2 JCPDS card of mixed stock corresponded well. However, the peak of $d=2.310$ as which the sample 20 is regarded by the sample 15, and 2.118 and 1.117 is missing. The peak of $d=3.261$ which is not seen was observed by the sample 15 which is ***** of SnO_2 . Although the peak of $d=3.261$ of this sample 20 is close to $d=3.247$ which is the first peak of the JCPDS data of a rutile type titania, the sample 20 lacks $d=2.487$ which is other peaks of a rutile type titania, and 2.188, 1.624 and 1.360. SnO_2 and TiO_2 were not what formed ***** and anatase independently, respectively, both compounded, the sample 20 changed from the above result to *****, and it was shown that some metal atoms of ***** of SnO_2 are the metallic oxides of the structure replaced by Ti.

(Working example 13) As a charge of a start material, two kinds of metal alkoxides of dimethoxypropyl zincate which is an alkoxide of tetrabutyl alt.SUTANETO which is an alkoxide of the metal of the valence electron number 4, and the metal of the valence electron number 2 were used. In first, the solution of 0.5 mol/kg of butanol (BuOH) of tetrabutyl alt.SUTANETO. The alkoxide solution which adds acac so that the mole ratio of Sn and acac may be set to 1:1, and adds dimethoxypropyl zincate further so that the mole ratio of Sn:Zn may be set to 1:1 (Sn+Zn) was adjusted. Zn was not embellished with acac. It became white and this solution and ~~0.1M lauryl amine salt acid chloride (LAHC) solution were gelled, when it mixed in addition by~~ 313K so that the mole ratio of (Sn+Zn) and LAHC might be set to 4:1. It took out, after making this gelling thing react by 353K for seven days, and it dried by 353K, and was considered as the solidified body. This solidified body was calcinated by 773K for 4 hours, and it was considered as the sample 21. The result of XRD was shown for the TEM image and electron diffraction image of this sample 21 in Table 5 at drawing 15 (a) and (b).

[0087]

[Table 5]

混合系 : ZnO+SnO ₂		ZnO		単独系 : SnO ₂	
試料 2 1 実測値		JCPDS		JCPDS (正方晶)	
d	I/I ₀	d	I/I ₀	d	I/I ₀
3.386	82	3.39	10	3.351	100
		3.11	30	3.377	99
2.84	50	2.89	20		
2.668	100	2.66	100		
2.624	86			2.644	80
2.496	73	2.46	50	2.658	97
2.388	29			2.369	25
		2.30	20	2.383	33
		2.15	30	2.309	6
				2.120	2
		2.03	10	2.118	11
1.924	24	1.91	50		
1.774	85			1.765	65
1.683	24	1.68	50	1.768	100
1.631	31			1.683	29
1.599	18			1.593	8
		1.57	90	1.593	16
1.504	22			1.498	14
1.482	45	1.48	60	1.496	25
1.444	31			1.439	18
1.420	28			1.415	16
1.383	24			1.417	31
1.363	15	1.35	60		
1.325	16			1.322	8
1.220	18			1.324	14
				1.215	12
				1.217	21
		1.17	10	1.184	4
				1.188	10
1.157	14			1.155	8
		1.14	10	1.154	17
				1.117	4
1.092	24	1.09	10	1.117	9
				1.092	8
				1.081	8
				1.059	4
1.044	12			1.036	4
1.036	10			1.036	7
1.018	10	1.02	20		
0.978	11			0.9505	8
0.950	19			0.9291	4
				0.9143	4
				0.9081	8
0.908	23	0.91	20	0.9080	18
0.883	20			0.8819	8
				0.8814	6
				0.8480	6
				0.8480	13
				0.8375	2
				0.8261	4
				0.8125	2
				0.8026	6

[0088]It was checked that this sample 21 is a nanotube. Although many spacings looked at by the pyramidal quadratic system of SnO₂ and the JCPDS referred data of ZnO and corresponding peaks were seen by this sample 21, two peaks, d= 1.631 and 1.383, which are not seen were observed by referred data. The peak of d= 1.57 of the referred data of ZnO is missing from the data of the sample 21. The sample 21 is not that in which SnO₂ and ZnO formed the crystal independently, respectively, and the above result shows both compounding and taking another crystal structure.

(Working example 14) Isopropyl alcohol washed the gelatinous sludge obtained in working example 1, the surface-active agent was removed by centrifugal separation, and the paste state substance which has suitable viscosity was obtained. It was dropped on the substrate which sticks a tape about 100 micrometers thick on both the sides of tin oxide that gave the fluoride dope as a transparent conductive film for this paste state substance, and it applied, extending with a glass rod. Subsequently, after drying this substrate and removing a tape, it calcinated at 300-450 ** for 30 minutes - about 2 hours, and the substrate with a titania film was obtained.

[0089]Keeping this substrate with a titania film at 50 **, it soaked in the drying ethanol solution of the ruthenium pigment (RuL₂(NCS)₂, the L=4,4'-dicarboxy- 2, 2' bipyridine) of 3x10⁻⁴M which is sensitizing dye overnight, and sensitizing dye was made to stick to a titania layer. The

substrate with a titania film which supported this sensitizing dye was used as the electrode, the platinum vacuum evaporation film was pasted together as a counter electrode, that gap was filled with the electrolytic solution (I_2 of 0.03M, acetonitrile fluid of LiI of 0.3M), and the dye-sensitized solar cell was produced. This dye-sensitized solar cell was irradiated with the false sunlight ($100\text{mW}/\text{cm}^2$) of AM1.5, and the current/voltage characteristics between two electrodes were measured. as a result -- open circuit voltage is not based on change of various experimental conditions -- about -- since it was fixed 0.6V, it turned out that an energy conversion efficiency is mainly determined by the size of short circuit current density.

[0090]Change of the short circuit current density to thickness was shown in drawing 16 about this dye-sensitized solar cell and the dye-sensitized solar cell P-25 produced by the method of publicly known GURETTSUERU and others. It was shown that the dye-sensitized solar cell which thickness produced by invention of this application in a field of 5 micrometers or less has the current density close to twice from drawing 16 compared with the publicly known dye-sensitized solar cell P-25.

(Working example 15) The catalytic activity over oxidation reaction of propane (C_3H_8) was evaluated, using as a catalyst CeO_2 obtained in working example 5, SnO_2 obtained in working example 7, and GeO_2 obtained in working example 9. CeO_2 from which the valuation method of catalytic activity was acquired in the working example, SnO_2 , and GeO_2 , 50 mg of each of commercial CeO_2 , SnO_2 , and GeO_2 with 450 mg of quartz sand, [dilute and] It pretreats by passing the air of 50 ml/min. for 30 minutes in 400 **, It investigated by a total of 50 ml/min. Passing the mixed gas of after that C_3H_8 , N_2 , and O_2 at a rate of $C_3H_8:N_2:O_2=10:32:8$, and analyzing the amount of decomposition products of C_3H_8 . Output analysis was conducted by the FID type gas chromatograph provided with meta-NAIZA. The result was shown in drawing 17, drawing 18, and Table 6.

[0091]

[Table 6]

		分解生成物		CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	HCHO	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈
市販の試料	SnO ₂	Converted to FID	6875232	17174	44095	1273	0	288	0	0	6812402
		Yield/%	0.91	0.25	0.64	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	99.09
		Selectivity/%	100.00	27.33	70.18	2.03	0.00	0.46	0.00	0.00	
	GeO ₂	Converted to FID	6986604	3163	1687	16	0	0	0	0	6981738
		Yield/%	0.07	0.05	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	99.93
		Selectivity/%	100.00	65.00	34.67	0.33	0.00	0.00	0.00	0.00	
	CeO ₂	Converted to FID	6915074	6727	25935	131	0	0	0	0	6882281
		Yield/%	0.47	0.10	0.38	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	99.53
		Selectivity/%	100.00	20.51	79.09	0.40	0.00	0.00	0.00	0.00	
実施例で得られた試料	SnO ₂	Converted to FID	7083579	34774	118238	0	826	0	0	0	6929741
		Yield/%	2.17	0.49	1.67	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	97.83
		Selectivity/%	100.00	22.60	76.86	0.00	0.54	0.00	0.00	0.00	
	GeO ₂	Converted to FID	7266263	4787	949	57	0	0	0	0	7260470
		Yield/%	0.08	0.07	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	99.92
		Selectivity/%	100.00	82.63	16.38	0.98	0.00	0.00	0.00	0.00	
	CeO ₂	Converted to FID	7027958	14488	33541	178	254	0	0	15851	6963646
		Yield/%	0.92	0.21	0.48	0.00	0.00	0.00	0.00	0.23	99.08
		Selectivity/%	100.00	22.53	52.15	0.28	0.39	0.00	0.00	24.65	

[0092]As for SnO_2 obtained in the working example, GeO_2 , and CeO_2 (drawing 18), it was checked that high yield is obtained by each as compared with a commercial thing (drawing 17). Especially as for SnO_2 , more than twice and GeO_2 also showed twice [about] as many yield as this. A commercial sample about CeO_2 CO (0.10%), To being the yield of CO_2 (0.37%), the samples obtained in the working example are C_3H_6 (0.23%), CO (0.21%), and CO_2 (0.48%), and it

was checked that the presentation of a decomposition product is also preferred.

[0093]Of course, this invention is not limited to the above example and it cannot be overemphasized about details that various modes are possible.

[0094]

[Effect of the Invention]It has nanotube form, and specific surface area is large and the titanium dioxide and manufacturing method of a photocatalyst activity high anatase phase are provided by this invention as explained in detail above. Invention of this application has a nanotube or nanowire form, and provides metallic oxides with big specific surface area, and those manufacturing methods.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]It is the figure which illustrated the result of having measured the state of the reaction of TIPT, LAHC, and an acac mixed solution by (a) SAXS, and the result of having conducted fractal analysis of the (b) SAXS result.

[Drawing 2]It is the figure which illustrated the (a) and (b) TEM image and the (c) SEM image of the titania nanotube sample.

[Drawing 3]It is the figure which illustrated the result of the X diffraction of a titania nanotube sample.

[Drawing 4]It is the figure which illustrated the nitrogen absorption constant temperature line by the (a) BET adsorption method and (b) hole diameter distribution of the titania nanotube sample.

[Drawing 5]It is the figure which illustrated the evaluation result of the photoactive catalyst performance of titania nanotube sample powder.

[Drawing 6]It is the figure which illustrated the evaluation result of the photoactive catalyst performance of titania nanotube sample powder and standard titania powder.

[Drawing 7]They are the (a) TEM image of the ceria nanotube produced in the working example, a nitrogen absorption constant temperature line by the (b) BET adsorption method, and the figure that illustrated the result of (c) XRD.

[Drawing 8]They are the (a) TEM image of the diacid-ized hafnium nanotube produced in the working example, (b) electron diffraction image, and the figure that illustrated the result of (c) XRD.

[Drawing 9]It is the figure which illustrated the nitrogen absorption constant temperature line by the (a) TEM image of the tin dioxide nanowire produced in the working example, (b) electron diffraction image, and (c) XRD and (d) BET adsorption method.

[Drawing 10]They are the (a) TEM image of the zirconium dioxide nanowire produced in the working example, (b) electron diffraction image, and the figure that illustrated the result of (c) XRD.

[Drawing 11]It is the figure which illustrated the nitrogen absorption constant temperature line by the (a) TEM image of the diacid-ized germanium nanowire produced in the working example, (b) electron diffraction image, and (c) XRD and (d) BET adsorption method.

[Drawing 12]They are the (a) TEM image of the iron oxide nanowire produced in the working example, (b) electron diffraction image, and the figure that illustrated the result of (c) XRD.

[Drawing 13]It is the figure which illustrated the (a) TEM image of the oxide of the nanotube form of Hf and Zr which were produced in the working example, and (b) electron diffraction image.

[Drawing 14]It is the figure which illustrated the (a) TEM image of the oxide of the nanotube form of Ti and Sn which were produced in the working example, and (b) electron diffraction image.

[Drawing 15]It is the figure which illustrated the (a) TEM image of the oxide of the nanowire form of Sn and Zn which were produced in the working example, and (b) electron diffraction image.

[Drawing 16](a) produced in the working example -- the dye-sensitized solar cell using the titanium dioxide of invention of this application, and (b) -- it is the figure which illustrated the thickness of a titanium dioxide layer of the publicly known dye-sensitized solar cell P-25, and the relation of short circuit current density.

[Drawing 17] It is the figure which illustrated the evaluation result of catalytic activity to oxidation reaction of propane (C_3H_8) of commercial CeO_2 , GeO_2 , and SnO_2 .

[Drawing 18] It is the figure which illustrated the evaluation result of catalytic activity to oxidation reaction of propane (C_3H_8) of CeO_2 obtained in the working example, GeO_2 , and SnO_2 .

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

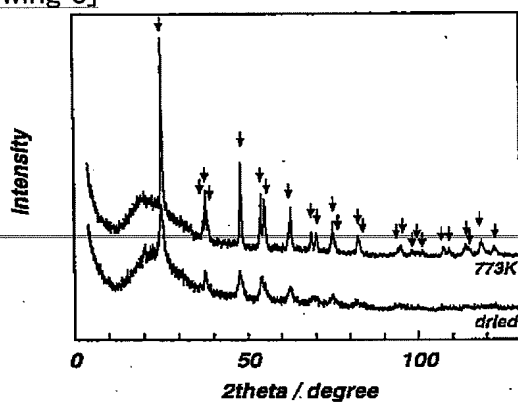
1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

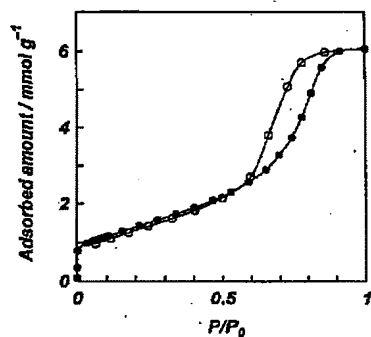
3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

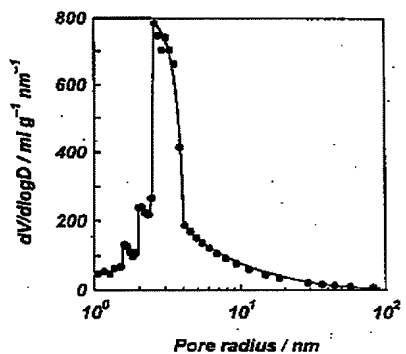
[Drawing 3]



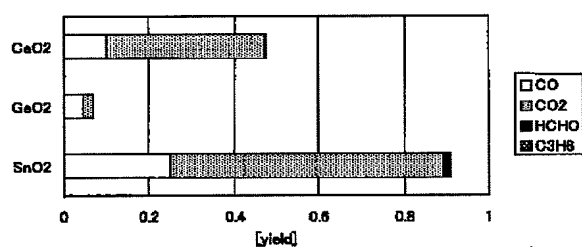
[Drawing 4]



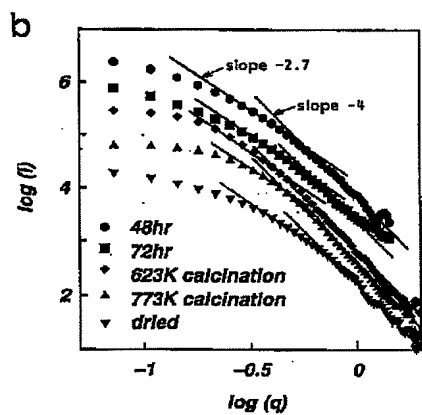
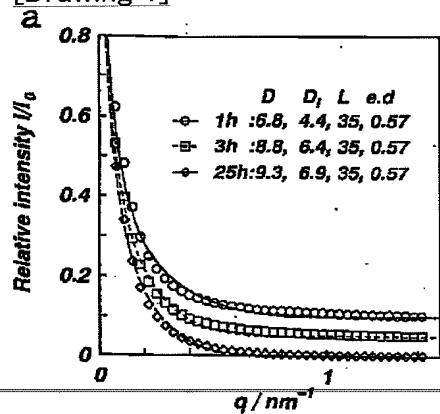
b



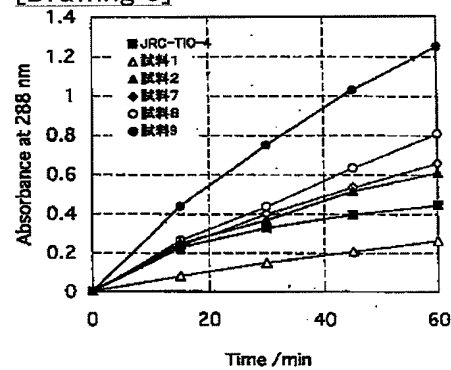
[Drawing 17]



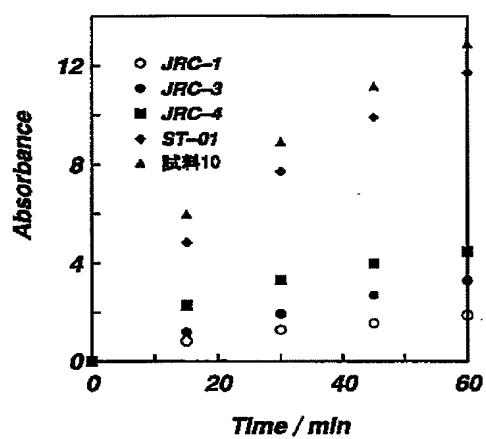
[Drawing 1]



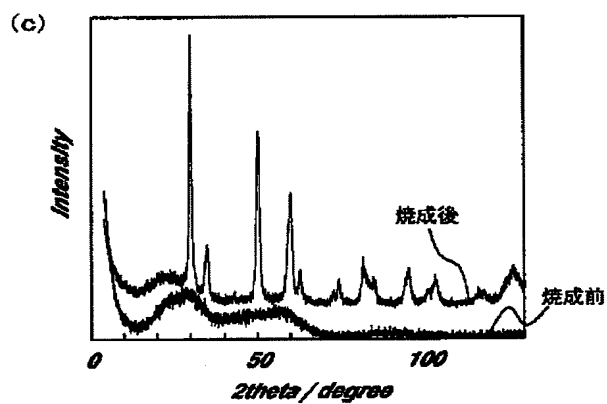
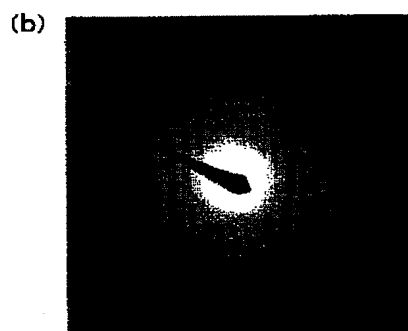
[Drawing 5]



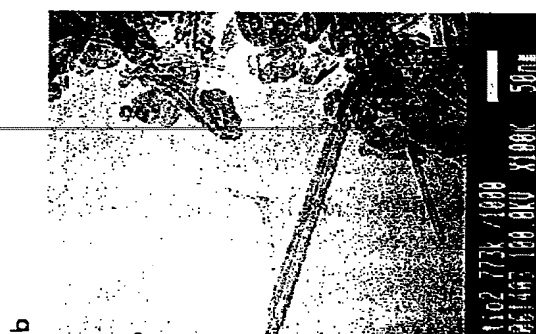
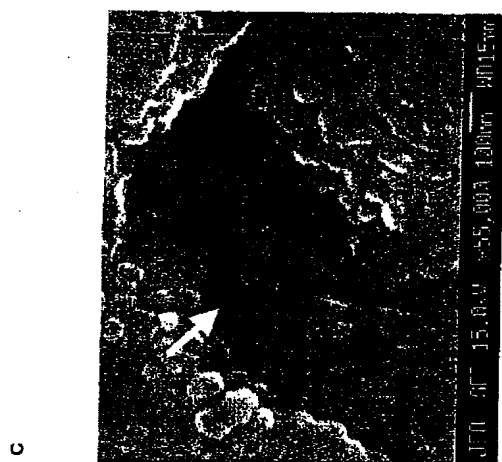
[Drawing 6]



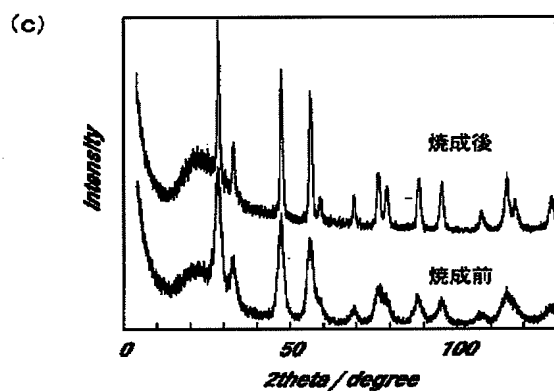
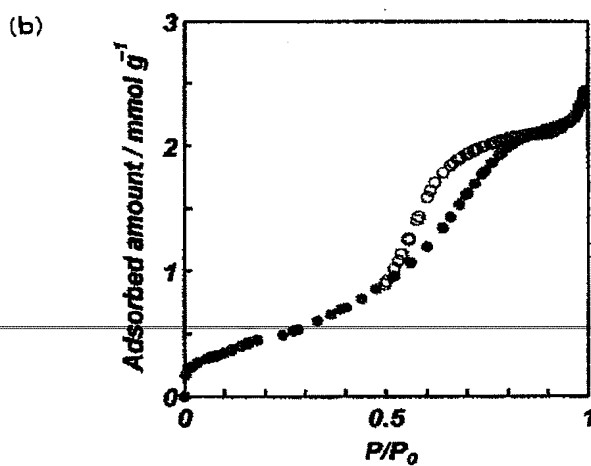
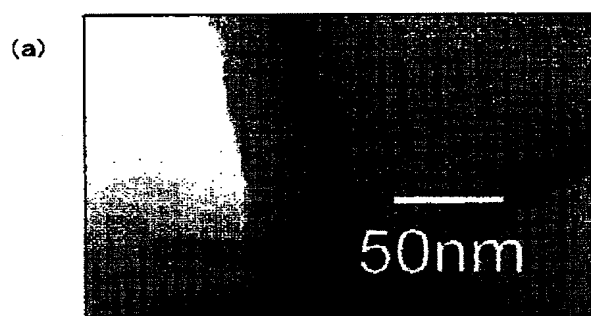
[Drawing 10]



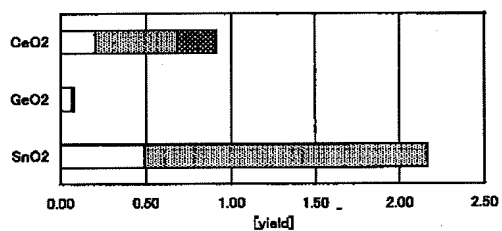
[Drawing 2]



[Drawing 7]

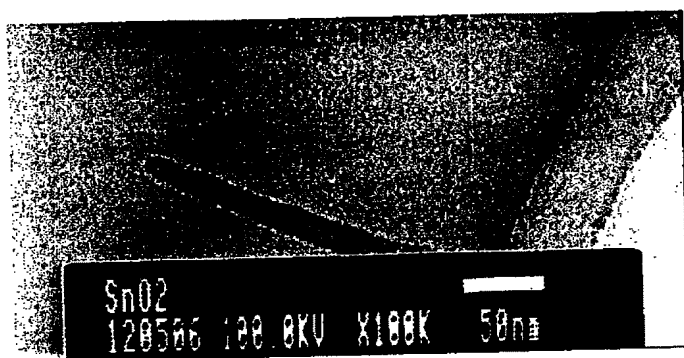


[Drawing 18]

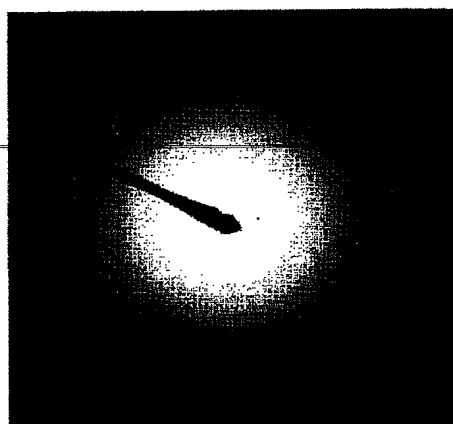


[Drawing 8]

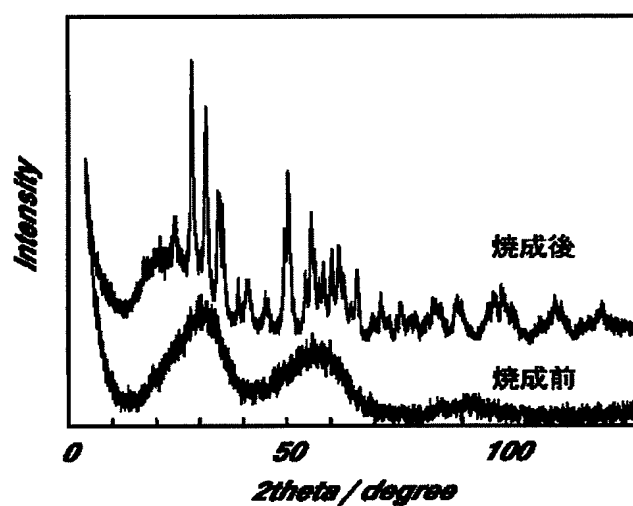
(a)



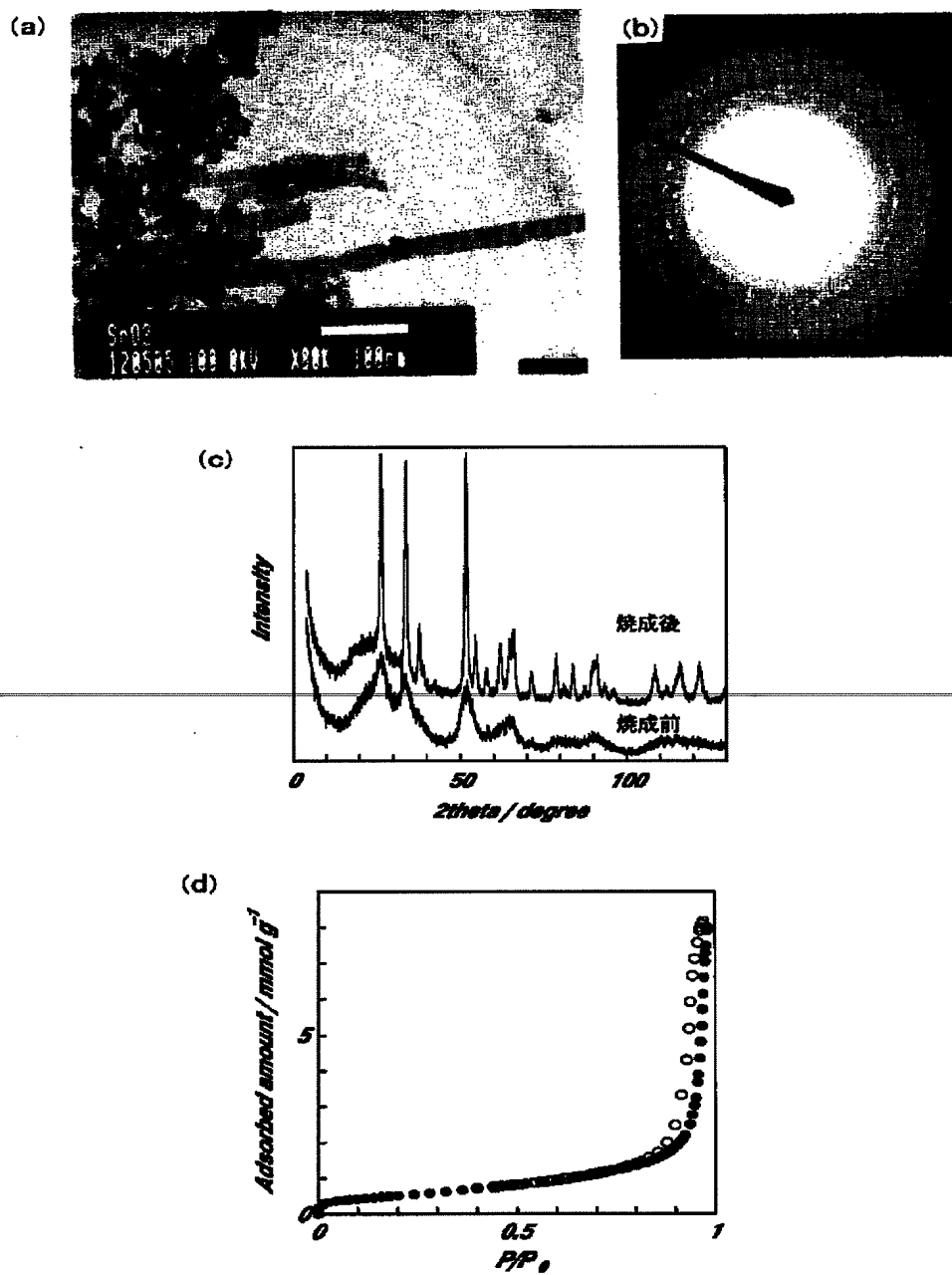
(b)



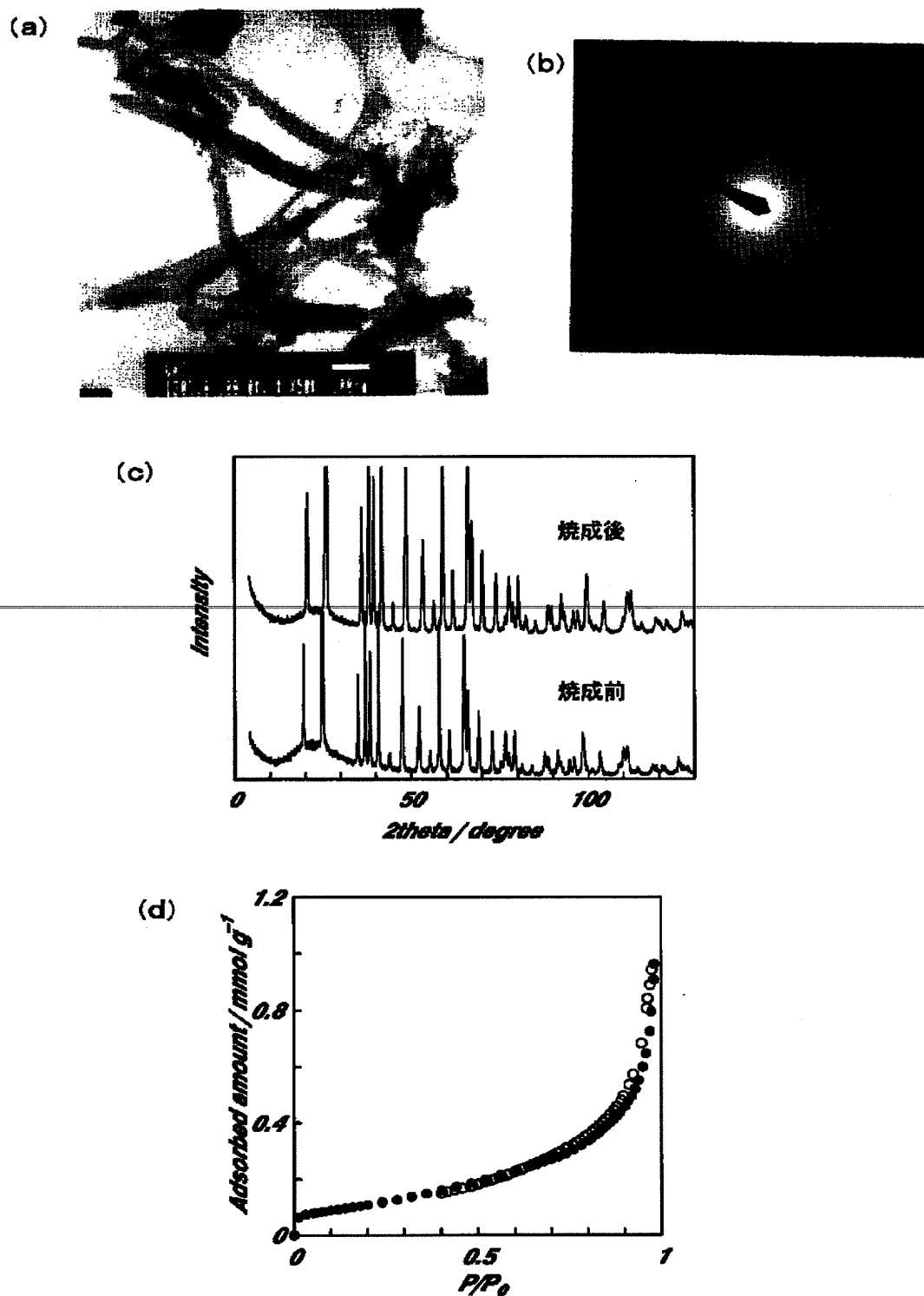
(c)



[Drawing 9]



[Drawing 11]



[Drawing 12]

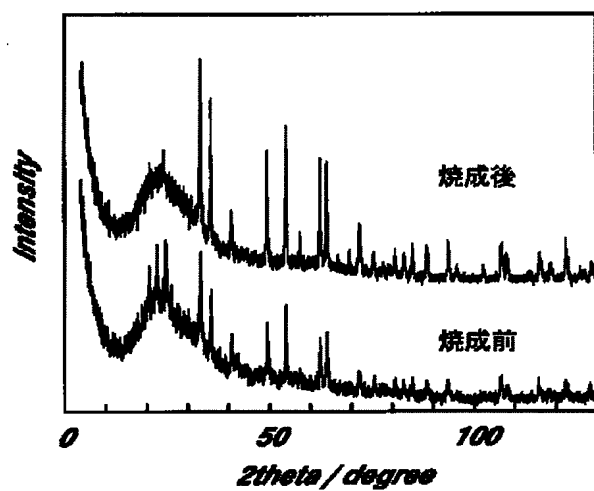
(a)



(b)

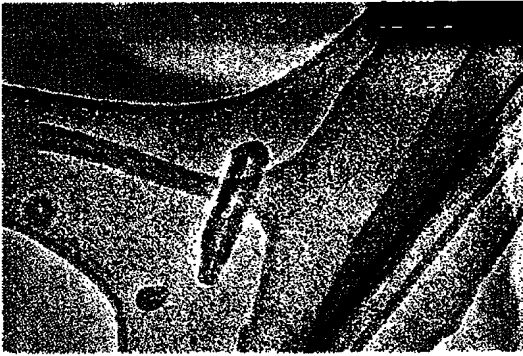


(c)

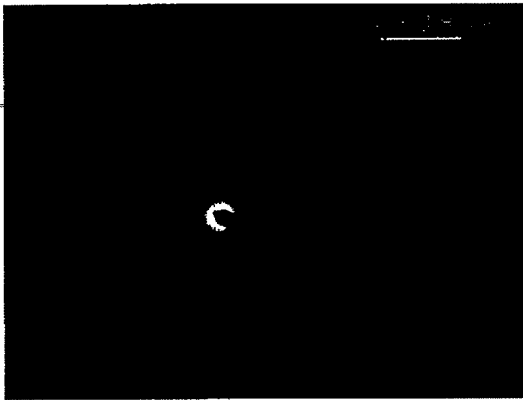


[Drawing 13]

(a)

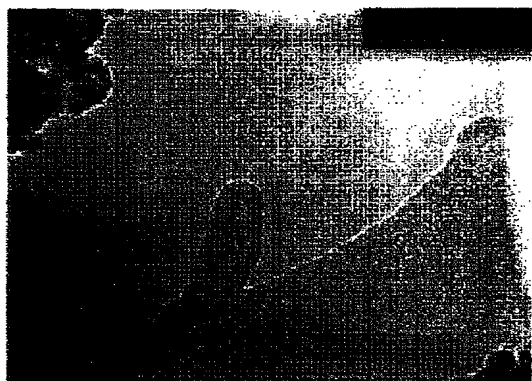


(b)

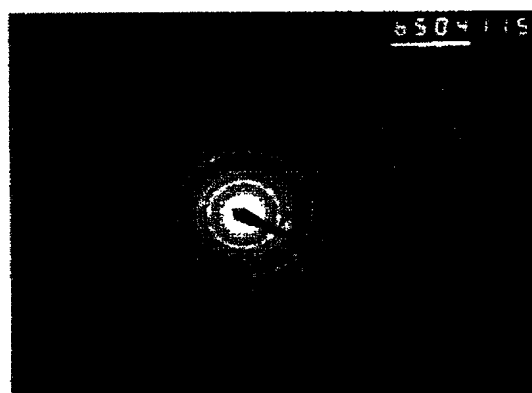


[Drawing 14]

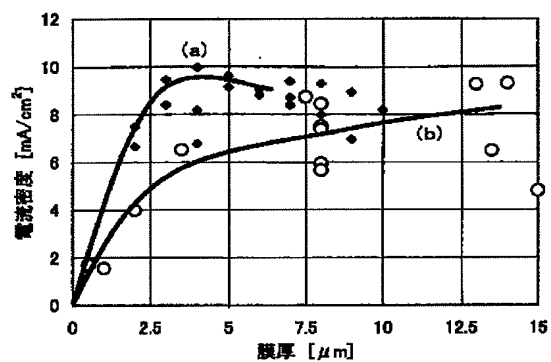
(a)



(b)

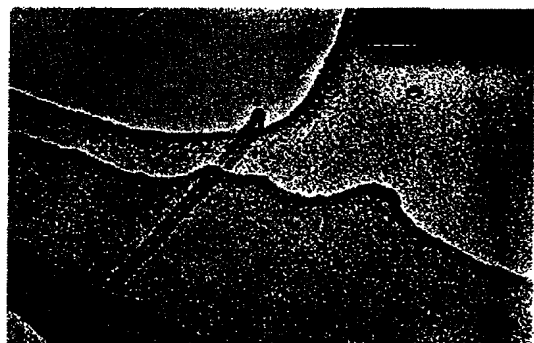


[Drawing 16]



[Drawing 15]

(a)



(b)



[Translation done.]